LIVIU ONICIU

# CHIMIE FIZICĂ

## ELECTROCHIMIE

MINISTERUL EDUCAȚIEI
ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Prof. dr. doc. șt.
LIVIU ONICIU



# CHIMIE FIZICĂ

## ELECTROCHIMIE





EDITURA DIDACTICĂ
ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

*Referent:*

prof dr. doc. OCTAVIAN RADOVICI

Redactor: ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: ILINCA PROSAN
Grafician: OVIDIU MAGHERAN

*În memoria
părinților
mei*

# *Prefață*

*Prezenta lucrare are la origine prelegerile de* Cinetică Electrochimică *ținute studenților de la facultatea de Chimie a universității clujene, la specialitatea Chimie Fizică și apoi cele de* Electrochimie, *ținute în cadrul cursului de chimie-fizică generală.*

*Ea constituie al III-lea volum de Chimie Fizică tipărit de Editura didactică și pedagogică din București și este sistematizată în trei părți. Cea dintîi tratează* interacțiunile ion-solvent *și* ion-ion, transportul ionilor în soluție *și* electronul hidratat. *Partea a doua este consacrată* transferului de sarcină prin interfața metal-electrolit *și* conține bazele cineticii electrochimice, metodele de cercetare ale reacțiilor electrochimice *și* discuția unor procese de electrod mai importante. *În partea a treia se abordează cîteva* capitole speciale, *referitoare la* electrochimia topiturilor și a gazelor *și la* conversia electrochimică de energie.

*Cartea se adresează studenților de la facultățile de Chimie ale universităților și de la facultățile de Chimie Industrială ale institutelor politehnice, precum și specialiștilor din industria electrochimică și doctoranzilor.*

*Materialul bibliografic utilizat la elaborarea manuscrisului, citat la sfîrșitul fiecărei secțiuni, a fost selecționat din cele mai recente și verificate izvoare de documentare. Am intenționat prin aceasta să informez cititorul cu tot ceea ce este mai nou în domeniul electro-*

*chimiei, știință interdisciplinară bine conturată și foarte dinamică și să aduc o modestă contribuție la modernizarea învățămîntului universitar românesc.*

*Mulțumesc tuturor celor care prin observațiile lor critice și sugestii au contribuit la îmbunătățirea manuscrisului. Mulțumesc profesorului J. O'M Bockris pentru materialul documentar oferit cu generozitate. De asemenea, voi saluta cu toată gratitudinea orice obiecție făcută prezentei ediții, cu scopul perfecționării ei.*

*Mulțumesc colaboratorilor mei lector dr. E. Schmidt, drd. E. Suciu, asistent M. Lungu, ing. Ș. Agachi și chimist V. Topan pentru ajutorul ce mi l-au dat la efectuarea corecturilor.*

**AUTORUL**

# *Cuprins*

**PARTEA A TREIA**

## CAPITOLE SPECIALE

| | |
|---|---|
| a | — distanță, distanță minimă de apropiere a ionilor de electrod |
| *a* | — activitate, constantă |
| **a** | — parametru structural în teoria lui Bjerrum |
| *ads* | — în indice, adsorbție, adsorbit |
| *aq* | — în indice, hidratat |
| *c* | — concentrație molară |
| $c^v$ | — concentrație molară de volum |
| $c^s$ | — concentrație molară de suprafață |
| *C* | — capacitate, capacitate diferențială, constanta celulei de conductibilitate. |
| $C_p$, $C_v$ | — căldură molară izobară, respectiv izocoră |
| *d* | — densitate |
| *des* | — în indice, descărcare |
| *D* | — constantă dielectrică, constantă de difuzie, densitate optică |
| *DC*, *DE* | — desorbție chimică, desorbție electrochimică |
| $e_0$ | — sarcină elementară |
| $e^-$ | — electron |
| $e^-_{aq}$ | — electron hidratat |
| *edv* | — etapă determinantă de viteză |
| *E* | — forță electromotoare, energie |
| $E^{\neq}$ | — energie de activare |
| $E_B$ | — tensiune la borne |
| $E_M$ | — energia electronului în rețeaua metalică |
| $E_p$ | — energie potențială |
| *Ech* | — punct de echivalență |
| *ECS* | — electrod de calomel saturat |
| *EHN* | — electrod de hidrogen normal |
| $\mathscr{E}$ | — intensitatea cîmpului electric |
| *f* | — factor de activitate |
| *F* | — forță |
| $F_D$ | — forță de difuzie |
| $\mathscr{F}$ | — numărul lui Faraday |
| *FEM* | — forță electromotoare |
| $\Delta G$ | — entalpie liberă de reacție |
| $\Delta G^{\neq}$ | — entalpie liberă de activare a unei reacții |
| $\Delta \overline{G}$ | — entalpie liberă electrochimică de reacție |

| | |
|---|---|
| $\Delta_{ads}G$ | — entalpie liberă de adsorbție |
| $\Delta_{ads}\overline{G}$ | — entalpie liberă electrochimică de adsorbție |
| $\Delta_{ads,0}G$ | — entalpie liberă de adsorbție la acoperire nulă |
| $\Delta_{ads,\theta}G$ | — entalpie liberă de adsorbție la o acoperire oarecare |
| $\Delta_{I,S}G$ | — entalpie liberă de solvatare a ionului gazos |
| $\Delta H$ | — entalpie de reacție |
| $\Delta_{ads}H$ | — entalpie de adsorbție |
| $\Delta_{I,H_2O}H$ | — entalpie de hidratare a ionului gazos |
| $\Delta_{I,S}H$ | — entalpie de solvatare a ionului gazos |
| $\Delta_r H$ | — entalpie de rețea |
| $\Delta_s H$ | — entalpie de dizolvare a sării cristaline |
| $\Delta_{S,aS}H$ | — entalpie de solvatare a sării pornind de la ioni gazoși |
| $\Delta H^{\neq}$ | — entalpie de activare |
| $i$ | — densitate de curent |
| $i_0$ | — densitate de curent de schimb |
| $I$ | — intensitate de curent, în indice- ion |
| $\pm I$ | — efect inductiv |
| *înc* | — în indice, încărcare |
| *IR* | — infra roșu |
| $j$ | — forță ionică |
| $J_D$ | — flux difuziv |
| $J_{DS}$ | — flux de difuzie superficială |
| $J_i, J_+, J_-$ | — flux al ionilor în mișcare |
| $k$, $\hat{k}$ | — constanta lui Boltzmann |
| $k_0$ | — constantă de viteză chimică |
| $k_A$, $k_B$ | — constante de aciditate și bazicitate absolute |
| $k_s$ | — constantă Secenov |
| $K$ | — constantă de echilibru, capacitate integrală |
| $K_A$ | — constantă de asociere a ionilor, constantă de aciditate relativă |
| $K_B$ | — constantă de bazicitate relativă |
| $L_g$ | — capacitate masică (Ah/kg) |
| $L_v$ | — capacitate volumică (Ah/l) |
| $m$ | — molalitate |
| $M$ | — molaritate |
| M | — metal |
| $n$ | — număr de moli, de molecule, ordin de reacție, densitate moleculară, indice- nor ionic |
| $n^v$ | — densitate moleculară de volum |
| $N$ | — densitate moleculară, normalitate, număr de ciocniri |
| $N_c$ | — număr de coordinare |
| $N_h$ | — număr de hidratare |
| $N_s$ | — număr de solvatare primar |
| $\mathfrak{N}$ | — numărul lui Avogadro |
| O | — forma oxidată a unei specii chimice |
| $p$ | — presiune gazoasă, moment dipolar |
| $\Delta p$ | — diferență de presiune |
| $P$ | — potențial real, pereche ionică, probabilitate |
| $P_{\mathcal{E}}$ | — presiune electrostatică |
| $P_{XY}$ | — produs ionic |

$q, Q$ — sarcină electrică
$PHE$ — plan Helmholtz exterior
$PHI$ — plan Helmholtz interior
$r$ — rază ionică, distanță, rețea, randament
R — forma redusă a unei specii chimice
$R$ — constanta generală a gazelor, rezistență electrică
$\pm$R — efect de conjugare
$RES$ — rezonanță electronică de spin
$RMN$ — rezonanță magnetică nucleară
$s$ — solubilitate, suprafață, aria suprafeței, în indice- solvent, solvatat
$sd$ — în indice, strat dublu
$sol$ — în indice, soluție
$S$ — în indice, solvatare
$S$ — entropie
$\Delta S$ — variație de entropie
$\Delta_{I,S}S$ — entropie de solvatare a ionilor gazoși
Sa — sare
$t_+, t_-$ — numere de transport
$tr$ — în indice, transfer
$T$ — temperatură
$u$ — mobilitate sau viteză electroforetică absolută
$u_{abs}$ — mobilitate sau viteză de migrare absolută
$u_+, u_-$ — mobilități sau viteze de migrare electrochimice
$U$ — energie internă, energie potențială, energie de activare a difuziei superficiale
$\vec{v}, \overleftarrow{v}$ — viteze de reacție în sens catodic și anodic
$V$ — volum molar, debit volumetric, potențial
$\bar{V}$ — volum molar parțial
$W$ — travaliu
$W_g$ — densitate de energie masică
$W_v$ — densitate de energie volumică
$x$ — distanță, fracție molară
$z$ — număr de electroni schimbați în reacția de electrod, valența ionului metalic
$Z$ — număr de ordine
$\alpha$ — coeficient de transfer, grad de disociere, fază, primul coeficient Townsend, polarizabilitate
$\beta$ — factor de simetrie, coeficient de compresibilitate, al doilea coeficient Townsend
$\gamma$ — gradul de conversie al $CH_4$ în $C_2H_2$
$\Gamma$ — concentrație superficială
$\delta$ — grosimea stratului dublu
$\Delta$ — diferență finită, grad de conversie globală
$\varepsilon$ — potențial de electrod relativ (raportat la $EHN$)
$\varepsilon_e$ — potențial de echilibru
$\varepsilon_d$ — potențial de difuzie
$\varepsilon_c$ — potențial de curgere
$\varepsilon_m$ — potențial mixt
$\varepsilon_{mb}$ — potențial de membrană
$\varepsilon_s$ — potențial de sedimentare
$\zeta$ — potențial electrocinetic

$\eta$ — supratensiune, coeficient de vîscozitate
$\theta$ — unghi de racord, fracție de acoperire
$\lambda$ — conductivitate, lungime de undă
$\Lambda$ — conductibilitate echivalentă
$\Lambda_M$ — conductibilitate molară
$\Lambda_0$ — conductibilitate echivalentă limită
$\Lambda_+, \Lambda_-$ — conductibilități ionice echivalente (mobilități relative)
$\mu$ — potențial chimic, moment dipolar
$\bar{\mu}$ — potențial electrochimic
$\mu_0$ — coeficient de absorbție molar
$\Delta_{i,I}\mu$ — variația de potențial chimic la interacțiunea ionului $i$ cu ansamblul ionilor învecinați
$\nu$ — număr stoechiometric
$\pi$ — presiune superficială
$\Pi$ — produs
$\rho$ — densitate de sarcină, rezistivitate
$\sigma$ — tensiune superfificială
$\tau$ — timp de creștere a supratensiunii
$\varphi$ — potențial electric intern (G a l v a n i)
$\Phi_e$ — travaliu de extracție electronică
$\chi$ — potențial superficial, reciproca razei norului ionic
$\psi$ — potențial electric extern (V o l t a)
$\Delta\psi_d$ — diferență de potențial de difuzie

# INTRODUCERE

Știință interdisciplinară, Electrochimia se poate considera izvorînd din chimie și electricitate, deși conținutul ei depășește cu mult noțiunile de chimie a substanțelor și de fizică a cîmpului electric. Electrochimia constituie o ramură de cunoaștere bine definită și foarte dinamică; o parte din teoriile ce se vor expune s-au conturat în ultimele decenii și nu puține din ele vor fi susceptibile de perfecționări în următoarele decenii.

Originile electrochimiei trebuie căutate către sfîrșitul secolului al 18-lea și începutul celui de al 19-lea, cînd experiențele lui Galvani (1791) au demonstrat asocierea dintre mișcările musculare și curentul electric și deci legătura dintre fenomenele electrice și cele biologice. Nouă ani mai tîrziu, Volta descoperea conversia energiei chimice în electricitate cu ajutorul pilelor electrochimice și confirma experiențele lui Galvani. A urmat apoi, în 1834, elaborarea de către Faraday a legilor electrolizei, legi ce guvernează masa de substanță formată la trecerea unei cantități determinate de electricitate de-a curmezișul interfeței electrod-electrolit. Legile lui Faraday sînt printre cele mai bine verificate în știință și au condus pe Stoney (1891) la descoperirea caracterului discontinuu al electricității; atomul sau unitatea de sarcină electrică (negativă) primi numele de electron. Contemporan cu Faraday, Grove demonstrează posibilitatea conversiei electrochimice de energie sub o formă diferită de cea a lui Volta și pune bazele pilelor de combustie, convertizoare de energie cu alimentare continuă în specii reactive. În a doua jumătate a secolului trecut apare și teoria disocierii ionice a lui Arrhenius (1887).

În 1905 Tafel descoperă legea empirică ce-i poartă numele și care exprimă dependența liniară a logaritmului densității de curent de diferența de potențial la care se desfășoară o reacție dată; aceasta constituie debutul timid al cineticii de electrod. Dezvoltarea ei pe baze cinetice a fost mult frînată de concepția ce-și face loc în electrochimie în primele 5 decenii ale secolului nostru, generată de strălucitoarea analiză termodinamică a reacțiilor chimice de către Nernst (1891). Lucrările lui Nernst atrag atenția chimiștilor asupra distincției ce trebuie făcută între entalpia de reacție, măsură a variației globale de energie într-o reacție și entalpia liberă de reacție, care măsoară energia maximă sau așa numitul travaliu util maxim ce se poate obține din reacția chimică. Aplicată pilelor considerate în stare de echilibru, teoria lua în considerare numai echilibrul

interfeţei, neglijînd aspectul cinetic, al scurgerii unui curent net prin interfaţa electrod-soluţie; potenţialul se considera dependent de curent, iar tratarea cinetică raţională a transferului de sarcină, cu sublinierea rolului ce-i revine densităţii de curent, dependentă de potenţial, în fixarea vitezei de reacţie la interfaţă, n-a fost consecvent abordată decît începînd cu cel de al 6-lea deceniu al secolului nostru. În acest sens trebuie semnalate lucrările lui B u t l e r, V o l m e r, G u r n e y şi H o r i u t i (1924-1940), care încearcă interpretarea cinetică a potenţialelor de electrod şi în special cele ale şcolii sovietice de electrochimie aparţinînd lui F r u m k i n.

Cam în aceeaşi perioadă trebuie relevată dezvoltarea teoriilor referitoare la echilibrul ionic în soluţiile de electroliţi, la interacţiunile ion-solvent şi ion-ion; teoria lui D e b y e-H ü c k e l elaborată în anul 1923 şi care constituie cea dintîi teorie statistic-mecanică a soluţiilor, marchează un succes cantitativ, limitat însă la domeniul concentraţiilor mici.

În sfîrşit, începutul celui de-al 6-lea deceniu al secolului nostru înregistrează o cotitură radicală în dezvoltarea electrochimiei. Cercetarea fundamentală, intens şi larg îmbrăţişată, este de acum orientată spre domeniul cineticii proceselor la interfaţă; înţelegerea rolului pe care-l joacă supratensiunea în cinetica electrochimică, valoarea densităţii de curent de schimb în reacţiile electrochimice şi dezvoltarea metodelor de cercetare a mecanismelor de reacţie contribuie din plin la aceasta. Tehnologia zborurilor cosmice adoptă convertizoare electrochimice (pile de combustie) ca surse de energie electrică pe navele trimise în spaţiul extraterestru şi se construiesc noi tipuri de pile galvanice, dotate cu mare densitate de energie. Îşi fac apariţia 6 reviste de electrochimie, o serie de monografii consacrate analizei proceselor de electrod, este reluată teoria mecanic cuantică a lui G u r n e y referitoare la transferul de sarcină.

Se elaborează teoria electrochimică a celulei biologice (D e l D u c a), se pun la punct metode electrochimice de sinteză a nylonului, iar cîteva din marile concernuri fac cunoscută intenţia de a introduce în fabricaţie electromobile acţionate de pile electrochimice.

Studiul electrochimiei cuprinde două mari părţi; una se ocupă de echilibrului ionic în soluţie, fenomene de transport ionic în soluţie, în general cu descrierea ionului în soluţie, iar cealaltă cu traversarea de către ioni sau electroni a interfeţei metal-electrolit (cinetică de electrod). Electrochimia face apel la cunoştinţe aparţinînd unor discipline fizico-chimice, cum sînt termodinamica, mecanica statistică, teoria cuantică, cinetica reacţiilor chimice, stările lichidă, solidă şi gazoasă, electrostatica şi fizica suprafeţelor. Considerînd numai partea consacrată transferului de sarcină prin interfaţă, trebuie menţionate şi unele capitole speciale cum sînt cristalografia suprafeţelor metalice, teoria difuziei, hidrodinamica soluţiilor, metode optice de cercetare a suprafeţelor (elipsometrie) etc.

Nu trebuie neglijate nici contribuţiile electrochimiei la dezvoltarea celorlalte ştiinţe; astfel, elaborarea teoremei lui N e r n s t sau aşa-numitului principiu al III-lea al termodinamicii s-a făcut pe baza unor măsurători de schimb termic între mediul ambiant şi unele reacţii de pile galvanice şi toată fizico-chimia soluţiilor ionice, precum şi cinetica reacţiilor ionice din soluţii se tratează pe baze electrochimice. Poate mai bine de jumătate din metodele moderne de analiză în soluţie se bazează pe procese de

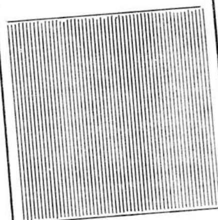
electrod şi toată starea coloidă este dependentă de proprietăţile interfeţelor electrizate.

Metalurgia, indiferent că este vorba de electrodepunerea de metale sau aliaje din soluţii apoase, neapoase sau topituri, nu se poate lipsi de electrochimie, al cărei rol, este de altfel, imens în întreaga industrie chimică preparativă.

În organismele animale, energia din alimente este convertită în lucru mecanic, prin intermediul unor procese biochimice, avînd randamente mai mari decît conversia de energie din motoarele termice. Aceasta datorită faptului că mecanismele reacţiilor biochimice implică reacţii electrochimice. În mod corespunzător, mecanismul de transmisie al impulsului nervos, şi multe din macromoleculele participante la procesele biologice depind de aspecte electrochimice legate de transportul electrochimic de sarcină şi de interacţiuni de strat dublu.

Trebuie amintită şi activitatea practică de conversie electrochimică de energie şi încercările de a o extinde în special la tracţiunea automobilă, cu avantaje considerabile pentru evitarea poluării atmosferei din marile oraşe.

Adaosul de inhibitor la lichidul din radiatoarele maşinilor are rolul de-a evita coroziunea electrochimică; menţinerea în stare funcţională a sîngelui se concepe tot pe baza unui mecanism electrochimic: potenţialul electrochimic la interfaţa dintre hematii şi soluţie (ser) trebuie să se păstreze îndeajuns de ridicat.



PARTEA ÎNTÎI

# ECHILIBRUL ȘI TRANSPORTUL IONILOR ÎN SOLUȚIE

# 1.

# IONII IN SOLUŢIE

## 1.1 INTERACŢIUNEA ION-SOLVENT. SOLVATAREA IONILOR

### 1.1.1 ORIGINEA IONILOR DIN SOLUŢIILE DE ELECTROLIŢI

Un sistem electrochimic (pilă sau celulă de electroliză) constă din două interfeţe, unde un conductor electronic, de obicei un metal, mai rar un semiconductor se găseşte în contact cu un conductor ionic (fig.1.1). Aceasta din urmă este o soluţie care conţine sarcini electrice mobile, numite ioni (în greceşte, ion = călător). Ionii se obţin prin dizolvarea într-un solvent a unor substanţe numite electroliţi, şi care au proprietatea de a conţine ionii chiar în stare pură (cristal de NaCl) sau de a genera ioni numai după dizolvare (HCl, $CH_3COOH$).

În primul caz, forţele care menţin ionii în reţeaua cristalină sînt slăbite în aşa măsură prin pătrunderea apei în reţea încît ionii, care nu aveau decît libertatea de-a oscila în jurul poziţiei de echilibru, dobîndesc un nou grad de libertate şi anume cel al mişcării de translaţie, care conduce la dizolvarea cristalului (ioni $Cl^-$ şi $Na^+$ solvataţi). Slăbirea forţelor coezive din cristalul ionic poate surveni şi pe cale termică dacă se furnizează căldură cristalului pînă la topirea lui; în acest caz se obţine un electrolit lichid pur, în care mişcarea de translaţie de care se bucură ionii ($Cl^-$ şi $Na^+$) facilitează transportul curentului electric prin topitură.

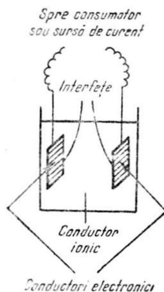


Fig. 1.1. Un sistem electrochimic.

Ionizarea prin dizolvare într-un solvent adecvat este cu totul neaşteptată în cazul unor substanţe ca HCl, $CH_3COOH$, deoarece atît ele cît şi mediul dizolvant (de exemplu apa) conţin ioni într-o concentraţie mult mai mică decît soluţia obţinută după amestecarea lor. Ca exemplu se citează concentraţiile ionilor hidrogen (ioni gram/1), la 25°C, în apă curată: $10^{-7}$, în acid acetic pur, $10^{-6,5}$ şi în soluţia apoasă 0,1 $N$ de acid acetic: $10^{-3}$! Explicaţia se găseşte în reacţia de transfer protonic:



$$CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + \left[H-O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]^+$$

în urma căruia se formează ionul hidroniu, $H_3O^+$.

Descompunerea unei substanţe în ioni, în urma uneia din acţiunile de mai sus, poartă numele de *disociere* ionică şi a fost descoperită şi explicată de

Arrhenius (1887), în urma cercetărilor efectuate asupra conductibilității unor soluții de acizi. Disocierea unei substanțe prin dizolvare într-un solvent sau prin topire, poate fi exprimată cantitativ prin *gradul de disociere* $\alpha$, care reprezintă fracțiunea de molecule disociate raportate la numărul total de molecule din soluție. La rîndul său, gradul de disociere depinde de natura substanței, a solventului și de concentrația soluției; cu cît soluția este mai diluată cu atît $\alpha$ este mai mare, astfel că la diluție infinită $\alpha = 1$. Conductibilitatea soluției sau topiturii de electrolit depinde de gradul de disociere și poate fi utilizată la calcularea acestuia.

Teoria lui Arrhenius a fost primită cu neîncredere și numai grație lucrărilor lui Van't Hoff asupra mărimilor coligative ale soluțiilor, publicate cam în aceeași perioadă, a reușit să se impună. Van't Hoff a găsit că directa proporționalitate a mărimii coligative cu concentrația molară a substanței dizolvate este respectată numai la soluțiile electric neconductoare; la soluțiile conductoare, cum sînt cele de NaCl sau $CaCl_2$, valorile mărimilor coligative măsurate reprezintă practic dublul sau respectiv triplul valorii scontate pe baza concentrației molare, tocmai din cauza disocierii electrolitice în 2 și respectiv 3 ioni a substanțelor citate. Abaterea mărimii coligative de la valoarea calculată poate servi la determinarea experimentală a gradului de disociere*.

Pentru cunoașterea soluțiilor ionice și a proceselor care se desfășoară în acestea este necesară explicarea forțelor care acționează între ioni și solvent pe de-o parte și între ioni și ioni pe de altă parte. Celui dintîi aspect îi este rezervată prezenta secțiune, urmînd ca despre cel de-al doilea să fie vorba în secțiunea următoare.

Exprimarea cantitativă a interacțiunii ion-solvent este posibilă dacă se urmărește variația de entalpie liberă $\Delta_{I,S}G$ ce însoțește trecerea ionului din starea izolată (vacuum) în stare de soluție (solvatat); în acest mod se obține entalpia liberă a interacțiunii ion-solvent sau entalpia liberă de solvatare:

ion izolat, în vacuum $\rightarrow$ ion solvatat $+ \Delta_{I,S}G$.

### 1.1.2 TEORIA LUI BORN

Pentru evaluarea interacțiunii ion-solvent este necesară cunoașterea structurii solventului, care poate fi destul de complexă; în masa de solvent pot exista molecule individuale sau asociate moleculare. Introducerea ionilor în solvent se soldează cu perturbarea structurii solventului în măsură mai mare sau mai mică; ionii pot cauza distrugerea structurii solventului sau pot pătrunde în golurile create prin asocierea moleculelor de solvent.

Deoarece problema este greu de tratat în ansamblul ei, se recurge, ca și în alte cazuri, la modele, care reflectă mai mult sau mai puțin fidel realitatea experimentală. Un asemenea model aproximativ, avînd baze electrostatice, a fost elaborat de Born (1920).

* L. Oniciu și I. Zsakó, Chimie Fizică. 2, Editura Tehnică, București, 1968, p. 261).

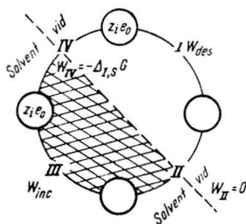


Fig. 1.2. Transformarea ciclică pe baza căreia se poate evalua $\Delta_{I,S}\,G$.

În teoria lui B o r n, ionul din soluție este asimilat cu o sferă rigidă, avînd raza $r_i$ și purtînd sarcina $\pm z_i e_0$ unde $e_0$ este sarcina elementară, iar solventul echivalat cu un mediu continuu, lipsit de structură și posedînd constanta dielectrică $D_s$. Prin urmare, întreaga responsabilitate a interacțiunii ion-solvent cade în sarcina ionului și este de natură electrostatică. Interacțiunea, exprimată prin variația de entalpie liberă $\Delta_{I,S}\,G$, se poate evalua cu ajutorul unui proces imaginar, ciclic (fig. 1.2) în care se aplică legea conservării energiei; dacă în cursul transformării ciclice starea finală coincide cu starea inițială, suma algebrică a energiilor implicate trebuie să fie nulă. Transformarea ciclică este compusă din următoarele etape: ionul, asimilat cu o sferă de sarcină $z_i e_0$, aflat în vid, este descărcat de sarcina sa, cînd se obține o sferă neîncărcată cheltuindu-se travaliul $W_{des}$ $(I)$; sfera neîncărcată din vid este transferată în solventul a cărui constantă dielectrică este $D_s(II)$. Acest proces nu este însoțit de schimb de energie, deoarece interacțiunea sferei neîncărcate cu solventul se consideră nulă; restaurarea sarcinii $z_i e_0$ pe sfera neîncărcată, aflată în solvent, cheltuindu-se travaliul de încărcare $W_{inc}(III)$; în sfîrșit sfera încărcată este transferată din solvent în vid, cînd se înregistrează variația de entalpie liberă $-\Delta_{I,S}G$, deoarece procesul se desfășoară în sens contrar celui care servește la definirea entalpiei libere de solvatare. Fiindcă:

$$\sum_i W_i = 0, \tag{1.1}$$

rezultă că

$$\Delta_{I,S}G = W_{des} + W_{inc}. \tag{1.2}$$

Adică entalpia liberă de solvatare, după B o r n, se poate evalua prin însumarea travaliilor de descărcare în vid a ionului (sferei) de sarcină $z_i e_0$ și respectiv de încărcare în soluție la aceeași sarcină $z_i e_0$ a sferei descărcate.

Pentru a calcula travaliul $W_{des}$, să reamintim că potențialul electrostatic $\varphi_r$ la distanța $r$ de la o sferă încărcată măsoară lucrul mecanic depus pentru transportul sarcinii pozitive unitare de la infinit pînă la distanța $r$. Mărimiea lui $\psi_r$ (travaliul cheltuit cu unitatea de sarcină) este dat de produsul dintre intensitatea cîmpului electric $\mathcal{E}$ (forța electrică exercitată pe unitatea de sarcină) și distanța $r$ de-a lungul căreia e transportată:

$$\psi_r = -\mathcal{E}_r \cdot r \tag{1.3}$$

Semnul negativ apare din cauza faptului că travaliul efectuat asupra sarcinii pozitive trebuie să fie pozitiv dacă sfera e încărcată pozitiv. Dar în acest caz forțele electrice ale sferei încărcate acționează în sens contrar (repulsiv)

asupra sarcinii pozitive în cursul deplasării ei către sferă. Pentru a lua în considerare variația cîmpului cu distanța, trebuie să se mai scrie:

$$\psi_{r_i} = -\int_{\infty}^{r_i} \mathcal{E}_r \, dr, \tag{1.4}$$

limita $r_i$ s-a introdus pentru a indica faptul că unitatea de sarcină pozitivă se transferă pînă pe suprafața sferei (sau în imediata vecinătate a ionului avînd raza $r_i$). Înlocuind $\mathcal{E}_r$ cu valoarea ce rezultă din legea lui C o u l o m b,

$$\mathcal{E}_r = \frac{q}{r^2}, \tag{1.5}$$

se mai obține:

$$\psi_{r_i} = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{q}{r^2} \, dr = +\frac{q}{r_i}. \tag{1.6}$$

Deoarece potențialul electrostatic la suprafața unei sfere corespunde travaliului cheltuit cu transportul sarcinii unitare către sferă, rezultă că travaliul reclamat de transportul unei sarcini oarecare $q$ va fi exprimat de produsul $\psi_{r_i} \cdot q$. Ținînd seama de variația potențialului cu sarcina, este necesar ca încărcarea sferei să se facă prin cantități infinit mici $dq$ și să se integreze travaliile elementare $dw = \psi_{r_i} dq$ astfel obținute, între limitele 0 (sferă neîncărcată) și $z_i e_0$:

$$W_{inc} = \int dW = \int_0^{z_i e_0} \psi_{r_i} dq = \int_{r_i}^{z_i e_0} q \, dq = \left[\frac{q^2}{2r_i}\right]_0^{z_i e_0} = \frac{(ze_0)^2}{2r_i}. \tag{1.7}$$

Evident, travaliul de descărcare, în vid, este egal și de semn contrar cu travaliul de încărcare, în aceleași condiții. Așadar:

$$W_{desc} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i}. \tag{1.8}$$

Ne mai rămîne evaluarea travaliului de încărcare $W_{inc}$, în solventul avînd constanta dielectrică $D_s$. Deoarece forța electrică în acest mediu este micșorată de $D_s$ ori, rezultă:

$$F = \frac{q_1 q_2}{D_s r^2}. \tag{1.9}$$

Cîmpul electric $\mathcal{E}_r$ și potențialul $\psi$ se vor găsi micșorate în aceeași proporție. De aceea și travaliul de încărcare (respectiv descărcare) în solvent va fi de forma:

$$W_{inc} = -W_{des} = \frac{(z_i e_0)^2}{2D_s r_i}. \tag{1.10}$$

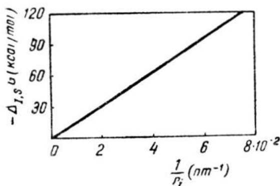



Fig. 1.3. Variația lui $\Delta_{I,S}G$ cu valoarea inversă a razei ionice $r_i$.

Avînd expresiile travaliilor $W_{des}$ şi $W_{inc}$, evaluate pentru un singur ion, trecerea la entalpia liberă molară de solvatare se face prin înmulţirea cu numărul lui A v o g a d r o:

$$\Delta_{I,S}G = \left(-\frac{(z_ie_0)^2}{2r_i} + \frac{(z_ie_0)^2}{2D_sr_i}\right)\mathfrak{N} =$$

$$= -\mathfrak{N}\frac{(z_ie_0)}{2r_i}\left(1 - \frac{1}{D_s}\right). \quad (1.11)$$

unde $\mathfrak{N}$ este numărul lui A v o g a d r o.

Să examinăm semnul entalpiei libere de interacţiune ion-solvent $\Delta_{I,S}G$ din ecuaţia (1.11); deoarece întotdeauna $1/D_s < 1$, se obţine $\Delta_{I,S}G < 0$. Prin urmare avînd afinitate negativă, procesul de transfer al ionului din vid în solvent, va avea o evoluţie spontană; sau, cu alte cuvinte, ionul solvatat este mai stabil (fiind mai sărac în energie) decît ionul în vid. Ecuaţia lui B o r n mai prevede scăderea lui $\Delta_{I,S}G$ cu micşorarea razei ionice $r_i$ şi cu creşterea constantei dielectrice $D_s$ (fig.1.3).

Înainte de a confrunta teoria lui B o r n cu experienţa, să deducem entropia şi entalpia de solvatare; cea din urmă se măsoară experimental atunci cînd se dizolvă cristalele ionice. Pentru aceasta se reaminteşte că:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S. \quad (1.12)$$

Prin urmare derivînd ecuaţia lui B o r n, se poate obţine entropia de solvatare. La derivare se va lua în considerare faptul că şi constanta dielectrică este o mărime variabilă cu temperatura. (v. de exemplu tab. 1.1). Deci:

$$\Delta_{I,S} S = -\left(\frac{\partial \Delta_{I,S} G}{\partial T}\right)_p = \frac{\mathfrak{N}(z_ie_0)^2}{2r_i}\frac{1}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p. \quad (1.13)$$

*Tabelul 1.1*

**Variaţia constantei dielectrice $D_{H_2O}$ cu temperatura**

| $t$°C | $D_{H_2O}$ | $t$°C | $D_{H_2O}$ | $t$°C | $D_{H_2O}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 87,74 | 30 | 76,54 | 70 | 63,85 |
| 10 | 83,83 | 40 | 73,15 | 80 | 61,02 |
| 20 | 80,10 | 50 | 69,91 | 90 | 58,31 |
| 25 | 78,30 | 60 | 66,81 | 100 | 55,72 |

Apoi cu ajutorul ecuaţiei lui G i b b s-H e l m h o l t z:

$$\Delta_{I,S}H = \Delta_{I,S}G + T\Delta_{I,S}S, \quad (1.14)$$

scrisă pentru interacţiunea ion-solvent şi cu ecuaţiile (1.11) şi (1.13), se poate exprima entalpia de solvatare:

$$\Delta_{I,S}H = -\frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2r_i}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right]. \tag{1.15}$$

Trebuie să se menţioneze că spre deosebire de modelul lui B o r n, imaginat pentru calcularea interacţiunilor individuale ion-solvent, experienţa nu oferă decît posibilitatea obţinerii de valori corespunzătoare ansamblului de ioni pozitivi şi negativi din care este alcătuită sarea. De exemplu, la dizolvarea $KNO_3$, se înregistrează, simultan, atît efectele datorate interacţiunilor $K^+$-solvent cît şi a celor $NO_3^-$-solvent. Sîntem puşi în faţa unei probleme ce se va reedita şi în alte ocazii şi anume, imposibilitatea separării contribuţiilor datorate unei specii ionice de cele datorate speciei de semn contrar. Este însă oportună menţionarea faptului că departe de a fi utilă, separarea efectelor ar fi o sursă de complicaţii serioase. Într-adevăr, dacă s-ar considera trecerea din vid în solvent a unui fascicul de ioni avînd aceeaşi sarcină (de exemplu a unui fascicul de ioni $Na^+$), în urma introducerii acestora în soluţie, s-ar obţine o soluţie încărcată pozitiv şi efectul experimental măsurat nu ar corespunde entalpiei de solvatare exprimate de ecuaţia (1.15), din cauza interacţiunilor suplimentare dintre ion şi soluţia încărcată electric, neluate în seamă de teorie.

Totuşi, dacă se consideră valorile entalpiilor de hidratare calculate după teoria lui B o r n şi se compară pentru săruri conţinînd aceeaşi pereche de cationi şi anion identic (v. tab. 1.2) se obţin anumite diferenţe constante, ceea ce sugerează posibilitatea calculării unor valori experimentale pentru contribuţiile individuale ale ionilor la entalpia de solvatare. O cale oferită de teoria lui B o r n, conform căreia entalpia de solvatare este

*Tabelul 1.2*

**Diferenţa dintre entalpii de hidratare ale unor săruri $\Delta_{Sa,H_2O}H$ conţinînd aceeaşi pereche de cationi şi avînd anion comun**

| Sarea | $\Delta_{Sa,H_2O}H$ (kcal/mol) | Diferenţa |
|---|---|---|
| LiF | −245,2 | −27,4 |
| NaF | −217,8 | |
| LiCl | −211,2 | −27,4 |
| NaCl | −183,8 | |
| LiBr | −204,7 | −27,4 |
| NaBr | −177,3 | |
| LiI | −194,9 | −27,4 |
| NaI | −167,5 | |
| NaCl | −183,8 | −20,0 |
| KCl | −163,8 | |
| NaBr | −177,3 | −20,0 |
| KBr | −157,3 | |
| NaI | −167,5 | −20,0 |
| KI | −147,5 | |

invers proporţională cu raza ionică, constă în a lua în considerare săruri de tip AB, în care ionul pozitiv să aibă raza egală cu a ionului negativ; în acestea teoria prevede contribuţii egale pentru ionii de semn contrar; cota-parte a unei specii reprezintă jumătatea entalpiei de solvatare a sării. Ca sare standard se alege KF, ai cărei ioni au raze sensibil egale (tab.1.3); cunoscînd valoarea individuală a unui ion, se pot calcula entalpiile individuale ale altor ioni, prin simpla scădere a contribuţiei individuale cunoscute din entalpia de solvatare a sării luate în lucru.

*Tabelul 1.3*

**Razele cristalografice ale unor ioni**

| Ionul | $r_i$(nm) | Ionul | $r_i$(nm) | Ionul | $r_i$(nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0,060 | $Ca^{2+}$ | 0,099 | $Al^{3+}$ | 0,050 |
| $Na^+$ | 0,095 | $Sr^{2+}$ | 0,113 | $Sc^{3+}$ | 0,081 |
| $K^+$ | 0,133 | $Ba^{2+}$ | 0,135 | $La^{3+}$ | 0,115 |
| $Rb^+$ | 0,148 | $Zn^{2+}$ | 0,074 | $Fe^{3+}$ | 0,064 |
| $Cs^+$ | 0,169 | $Mn^{2+}$ | 0,080 | $F^-$ | 0,136 |
| $Ag^+$ | 0,126 | $Fe^{2+}$ | 0,076 | $Cl^-$ | 0,181 |
| $Be^{2+}$ | 0,031 | $Co^{2+}$ | 0,074 | $Br^-$ | 0,195 |
| $Mg^{2+}$ | 0,061 | $Ni^{2+}$ | 0,072 | $I^-$ | 0,216 |
| | | $Cu^{2+}$ | 0,072 | | |

S-au imaginat şi alte metode de evaluare a entalpiilor de solvatare ionice, dar toate au acelaşi defect: pornesc de la premiza, bazată pe teoria lui Born, că unor raze ionice egale le corespund interacţiuni ion-solvent egale şi folosesc valoarea experimentală de solvatare, pe care o împărţesc la contribuţii ionice individuale.

Valoarea experimentală a entalpiei de solvatare se determină prin măsurarea schimbului termic ce însoţeşte dizolvarea sării într-un solvent dat. Dar, dacă se compară entalpiile de hidratare astfel obţinute (v. tab. 1.4)

*Tabelul 1.4*

**Căldura de dizolvare (kcal/mol)**
**în apă a unor halogenuri alcaline, la 25°C**

| Cationul \ Anionul | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | +1,1 | — | — | — |
| $Na^+$ | +0,1 | +0,9 | −0,2 | — |
| $K^+$ | −4,2 | +4,1 | +4,8 | +4,9 |
| $Rb^+$ | −6,3 | — | +5,2 | +6,2 |
| $Cs^+$ | −9,0 | — | — | +7,9 |

cu valorile entalpiilor de hidratare din tabelul 1.2 se observă o discrepanţă care se cifrează la două ordine de mărime (rareori entalpia de dizolvare în apă depăşeşte 10 kcal/mol). Care este explicaţia acestei diferenţe enorme între valorile experimentale şi prevederile teoriei lui Born? Răspunsul este uşor de dat şi are la bază stările iniţiale diferite ale ionilor în cele două cazuri: ion în vid (teoria lui Born) şi ion în reţeaua cristalină (dizolvarea sării). Avînd în vedere că ionul în reţeaua cristalină este supus unor interacţiuni multiple cu ionii învecinaţi, dizolvarea şi efectul termic ce o însoţeşte reflectă de fapt rezultanta a două procese suprapuse: distrugerea reţelei şi solvatarea ionilor. Pentru a calcula solvatarea ionilor, se cere cunoscută energia care menţine ionii în reţea, aşa numita energie de reţea, mărime accesibilă experimental şi tabelată. Se va recurge la procesul ciclic, în care au loc următoarele etape: ruinarea reţelei cristaline şi producerea unor ioni gazoşi diluaţi (aşezaţi la distanţe destul de mari pentru ca interacţiunea dintre ei să fie nulă); energia asociată cu această transformare este tocmai energia de reţea $\Delta_r H(I)$; solvatarea ionilor sării, însoţită de entalpia de solvatare a sării $\Delta_{Sa,S}H$ este procesul următor $(II)$; dacă ionii solvataţi sînt extraşi din soluţie şi se grupează în reţeaua lor cristalină ciclul se închide $(III)$ iar energia schimbată este tocmai entalpia de dizolvare cu semn schimbat, $-\Delta_S H$ (fig. 1.4). Conform principiului conservării energiei,

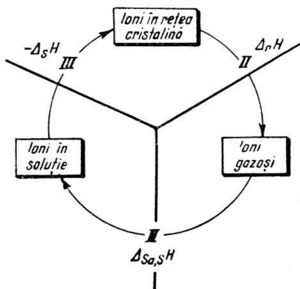



Fig. 1.4. Ciclu termodinamic permiţînd calcularea entalpiei de solvatare $\Delta_{Sa,S}H$.

$$\Delta_r H + \Delta_{Sa,S}H - \Delta_s H = 0, \tag{1.16}$$

de unde rezultă că:

$$\Delta_{Sa,S}H = \Delta_S H - \Delta_r H. \tag{1.17}$$

În tabelul 1.5 sînt date valorile entalpiilor de dizolvare şi ale energiilor de reţea pentru unele halogenuri alcaline, obţinute experimental. Cu ajutorul lor s-au calculat valori experimentale ale entalpiei de solvatare. Solventul ales a fost apa, iar temperatura de lucru, cea standard. În tabelul 1.6 figurează entalpiile de solvatare individuale ale ionilor, calculate din datele coloanei a 4-a din tabelul 1.5, în presupunere că:

$$\Delta_{F^-,H_2O}H = \Delta_{K^+,H_2O}H = \frac{1}{2}\Delta_{KF,H_2O}H. \tag{1.18}$$

Deşi bazată pe un model simplist, teoria lui Born reuşeşte să prevadă interacţiuni de solvatare avînd acelaşi ordin de mărime cu valorile experimentale. Elaborată într-o perioadă cînd existenţa ionilor în soluţie

*Tabelul 1.5*

**Energii de rețea, entalpii de dizolvare și entalpii de hidratare experimentale**

| Sarea | $\Delta_r H$(kcal/mol) | $\Delta_s H$(kcal/mol) | $\Delta_{Sa,S} H$(kcal/mol) |
|---|---|---|---|
| LiF | +246,3 | +1,1 | −245,2 |
| NaF | +217,9 | +0,1 | −217,8 |
| KF | +193,6 | −4,2 | −197,8 |
| RbF | +186,4 | −6,3 | −192,7 |
| CsF | +177,9 | −0,9 | −178,8 |
| LiCl | +201,2 | | −211,2 |
| NaCl | +184,7 | +0,9 | −183,8 |
| KCl | +167,9 | +4,1 | −163,8 |
| RbCl | +162 | | −158,7 |
| CsCl | +154,9 | | −152,9 |
| LiBr | +191,1 | | −204,7 |
| NaBr | +177,1 | −0,2 | −177,3 |
| KBr | +162,1 | +4,8 | −157,3 |
| RbBr | +157,4 | +5,2 | −152,2 |
| CsBr | +148,8 | | −146,4 |
| LiI | +177,5 | | −194,9 |
| NaI | +164 | | −167,5 |
| KI | +152,4 | +4,9 | −147,5 |
| RbI | +148,6 | +6,2 | −142,4 |
| CsI | +144,5 | +7,9 | −136,6 |

*Tabelul 1.6*

**Valori experimentale ale entalpiilor de hidratare ale unor ioni (kcal/mol); presupunînd**

$$\Delta_{K^+, H_2O} H = \Delta_{F^-, H_2O} H = \frac{1}{2} \Delta_{KF, H_2O} H$$

| Ion | $\Delta_{I,H_2O} H$ | Ion | $\Delta_{I,H_2O} H$ | Ion | $\Delta_{I,H_2O} H$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | −146,3 | $Rb^+$ | −93,8 | $Cl^-$ | −64,9 |
| $Na^+$ | −118,9 | $Cs^+$ | −88,0 | $Br^-$ | −58,4 |
| $K^+$ | −98,9 | $F^-$ | −98,9 | $I^-$ | −48,6 |

era contestată, ea a marcat un progres însemnat și a constituit un argument în favoarea existenței ionilor în soluție.

Compararea entalpiilor de hidratare ale ionilor, calculate cu ecuația (1.15) cu valorile experimentale din tabelul 1.6, conduce la concluzia reproducerii ordinului de mărime, dar că toate valorile calculate sînt sistematic superioare celor măsurate experimental. (v. tab. 1.7). Se constată apoi că nici liniaritatea dintre entalpia de hidratare experimentală și inversul razei ionice nu este respectată. Dezacordurile menționate sugerează întroducerea în calcule a unor raze ionice mai mari decît cele cristalografice date în

*Tabelul 1.7*

**Entalpii libere și entalpii de hidratare ale unor ioni, calculate după teoria lui Born (25 °C)**

| Ion | $\Delta_{I,H_2O}G$(kcal/mol) | $\Delta_{I,H_2O}H$(kcal/mol) |
|---|---|---|
| $Li^+$ | −273,2 | −277,7 |
| $Na^+$ | −172,6 | −175,5 |
| $K^+$ | −123,2 | −125,3 |
| $Rb^+$ | −110,8 | −113,1 |
| $Cs^+$ | − 97,0 | − 98,6 |
| $F^-$ | −120,5 | −122,6 |
| $Cl^-$ | − 90,6 | − 92,1 |
| $Br^-$ | − 84,1 | − 85,5 |
| $I^-$ | − 75,9 | − 77,2 |

tabelul 1.3 ; s-a găsit că adăugînd suplimentul de 0,085 nm la razele cristalografice ale cationilor și 0,01 nm la razele anionilor, discrepanța dintre datele teoretice și experimentale dispare (v. tab. 1.8).

*Tabelul 1.8*

**Valori $\Delta_{I,H_2O}H$ calculate cu raze ionice corectate**

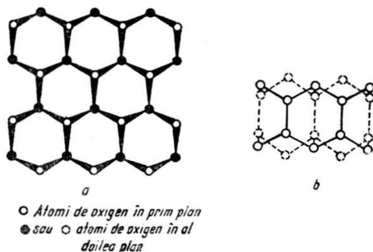
| Ionul | Raza corectată (nm) | $\Delta_{I,H_2O}H$(kcal/mol) |
|---|---|---|
| $Li^+$ | 0,145 | −115,8 |
| $Na^+$ | 0,180 | − 92,6 |
| $K^+$ | 0,218 | − 98,5 |
| $Rb^+$ | 0,233 | − 90,1 |
| $Cs^+$ | 0,254 | − 65,6 |
| $F^-$ | 0,146 | −114,1 |
| $Cl^-$ | 0,191 | − 87,3 |
| $Br^-$ | 0,205 | − 81,3 |
| $I^-$ | 0,226 | − 73,8 |

O altă sursă de dezacord dintre teoria lui Born și realitatea experimentală trebuie căutată în valoarea constantei dielectrice întroduse în calcul. În loc de a folosi valoarea de volum a lui $D_s$, egală de exemplu cu 80,10 pentru apă la 20 °C, în preajma ionilor, în cursul procesului de încărcare trebuie să se introducă valoarea efectivă a constantei dielectrice. Cum aceasta este mai mică decît valoarea de volum, (v, secț. 1.1.5), entalpiile de solvatare astfel calculate vor fi mai mici și deci acordul cu determinările experimentale se îmbunătățește.

În sfîrșit, a treia și ultima sursă de neconcordanțe trebuie căutată în neglijarea completă a structurii solventului. Toate aceste constatări duc la concluzia că problema trebuie abordată de pe alte poziții, mai puțin simpliste și mai conforme cu realitatea.

### 1.1.3.1 Structura apei, solventul cel mai comun

Molecula de apă, alcătuită dintr-un atom de oxigen şi 2 atomi de hidrogen are o structură unghiulară. Ea rezultă de pe urma hibridării celor 6 electroni *p* ai oxigenului cu doi electroni *s* ai atomilor de hidrogen. Cei 8 electroni formează 4 perechi de legături hibride de tipul $sp^3$, orientate după vîrfurile unui tetraedru şi din care două perechi sînt angajate în valenţele cu atomii de hidrogen, iar două rămîn neparticipante. Din cauza interacţiunilor reciproce, unghiul de valenţă este de 105°, în loc de 109° 28' cît prevede teoria pentru tetraedrul regulat. Existenţa celor două dublete electronice neparticipante este cauza separării centrelor de greutate ale sarcinilor pozitive şi negative din moleculă şi explică dipolul permanent al apei, avînd un moment de $1{,}87 \cdot 10^{-18}$ ues (1,87 debye) în fază gazoasă; valorile sînt mai mari atunci cînd moleculele de $H_2O$ sînt asociate. Dubletele neparticipante sînt responsabile şi pentru formarea asociatelor moleculare $(H_2O)_n$ prin punţi de hidrogen; în gheaţă ele leagă electrostatic alţi 2 atomi de hidrogen, constituind o structură de inele hexagonale încreţite (fig. 1.5), în care fiecare atom de oxigen este coordinat de alţi 4 prin intermediul legăturii de hidrogen. Deoarece în legătura de hidrogen poziţia nucleului de hidrogen nu este simetrică, rezultă că fiecare atom de oxigen are 2 atomi de hidrogen mai apropiaţi şi 2 mai îndepărtaţi; lungimea valenţei O-H este de 0,096 — 0,102 nm, iar a legăturii de hidrogen 0,174 — — 0,180 nm. Datorită structurii de reţea, moleculele de apă determină goluri interstiţiale avînd dimensiuni mai mari decît ale moleculei de apă. Comparată cu structura gheţii, structura apei lichide apare mai afînată (v. tab. 1.9); în ea se menţin parţial legăturile tetraedrice şi structura de reţea a gheţii. Alături de moleculele ordonate în reţea, există şi o fracţiune de molecule libere, neasociate, care se strecoară printre golurile interstiţiale ale reţelei. În tot timpul o parte din moleculele reţinute în reţea îşi schimbă locul cu molecule libere, interstiţiale şi reciproc, ceea ce conferă modelului un dinamism continuu; o moleculă poate fi, la un moment




b

Fig. 1.5. Structura gheţii normale:
*a* — proecţia într-un plan orizontal; *b* — vedere laterală.

**Parametri structurali ai apei lichide și solide**

| | apă lichidă | gheață |
|---|---|---|
| distanța medie O–O | 0,292 nm | 0,276 nm |
| numărul atomilor O invecinați | 4,4–4,6 | 4 |

dat, liberă în interstițiile rețelei și poate deveni, în momentul următor, element constitutiv al rețelei.

Să considerăm acum pătrunderea unui ion în masa de apă. Datorită cîmpului electric propriu, ionul va determina orientarea dipolilor apei și scoaterea lor din grupările ordonate structural în care se găseau înainte de apariția ionului. Asimilînd ionii cu sfere încărcate electric și moleculele de apă cu dipoli permanenți, interacțiunea ion-solvent poate primi o nouă bază și anume aceea a forțelor de tip ion-dipol. Orientarea și menținerea în imediata vecinătate a ionului a unui număr determinat de molecule de apă duce, la apariția unei noi entități, constituită din ionul care ocupă o poziție centrală și moleculele de apă care alcătuiesc un inveliș de hidratare (v. fig. 1.6). Deoarece intensitatea cîmpului ce se datorează ionului se atenuează cu distanța, la o depărtare suficient de mare efectele cîmpului se pot considera nule; în această regiune, numită regiune de volum a solventului, structura lui se păstrează neperturbată. În schimb în zona intermediară, cuprinsă între stratul primar de hidratare, în care moleculele de apă sînt orientate („structurate") de cîmpul ionului și zona de volum a solventului, se vor manifesta simultan ambele influențe: și cea de menținere a structurii apei, și cea de orientare a dipolilor permanenți ai apei. Este o zonă în care moleculele de apă se găsesc într-o situație de compromis, adică nici prea aproape de ion pentru a fi orientate de cîmpul acestuia, dar nici îndeajuns de departe pentru a lua parte la organizarea structurală a apei. Cele 3 zone (fig.1.7) au limite diferit conturate: *zona A*, care conține moleculele de solvent bine orientate, imobilizate în jurul ionului și comprimate prin fenomenul de electrostricțiune, este bine definită; *zona B* e mai puțin net conturată, iar *zona C* constituie volumul soluției.

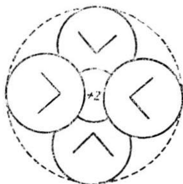



Fig. 1.6. Ionul, înconjurat de un înveliș de hidratare alcătuit din molecule de apă orientate.

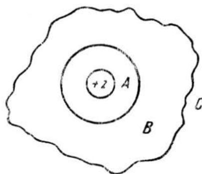



Fig. 1.7. Învelișuri de solvatare ale unui ion.

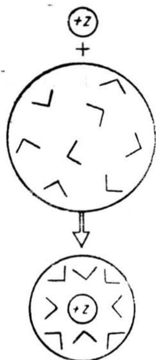


Fig. 1.8. Fenomenul de electrostricţiune.

Electrostricţiunea (fig. 1.8) este o consecinţă a interacţiunilor dintre ion şi dipolii de solvent şi se manifestă prin înghesuirea moleculelor de apă în jurul ionului. La scară macroscopică ea cauzează contracţia volumului total, observată aproape totdeauna la dizolvarea unui electrolit în apă.

### 1.1.3.2 Modelul ion-dipol

Interacţiunea ion-solvent tratată de B e r n a l şi F o w l e r (1933) are la bază modelul de interacţiune ion-dipol. Pentru exprimarea energeticii de solvatare, în locul lui $\Delta_{I,S}G$ se va folosi entalpia de solvatare $\Delta_{I,S}H$, care îi este asociată. Menţionăm că procesului îi corespunde şi o entropie de solvatare $\Delta_{I,S}S$, care este o consecinţă a variaţiei numărului de grade de libertate (de translaţie, de rotaţie şi de vibraţie) cauzate de scoaterea moleculelor din starea de organizare structurală şi ataşarea lor la ionul cu care interacţionează.

Interacţiunea ion-solvent constă din mai multe contribuţii, cum ar fi: interacţiunea dintre ion şi moleculele de solvent aflate în *zona A*, energia necesară pentru distrugerea structurii solventului din *zona B* etc; separarea acestor contribuţii este irealizabilă practic dar este posibilă în procesul ciclic teoretic, schiţat în figura 1.9. El constă din următoarele etape:

— *I*. Din volumul solventului se îndepărtează $n + 1$ molecule de solvent, pentru a se crea cavitatea în care să pătrundă ionul asociat cu cele $n$ molecule de solvatare din *zona A* (primul înveliş de solvatare); cele $n + 1$ molecule vor fi transferate în vid, cu cheltuiala de lucru mecanic $W_{FC}$, numit travaliu de formare a cavităţii.

— *II*. În momentul cînd părăsesc solventul, cele $n + 1$ molecule trebuie separate din gruparea lor, pentru a se putea orienta în jurul ionului, în vid; fie $W_D$ travaliul cheltuit cu disocierea grupării moleculare.

— *III*. Formarea primului înveliş de solvatare, cu $n$ din cele $n + 1$ molecule izolate. Energia de interacţiune dintre ioni şi dipoli, pentru configuraţia indicată de figura 1.10 este dată, într-o primă aproximaţie, de expresia:

$$-\frac{z_i e_0 \mu_S}{(r_i + r_S)^2},$$

unde $\mu_s$ este momentul dipolar al moleculei de solvent avînd raza $r_s$. Deoarece pentru un ion oarecare este vorba de $n$ asemenea interacţiuni, energia de interacţiune devine de $n$ ori mai mare; în sfîrşit, dacă se extinde la 1 ion gram, se obţine travaliul de interacţiune molar $W_{I,D}$:

$$W_{I,D} = -\frac{\mathcal{N} n z_i e_0 \mu_s}{(r_i + r_s)^2}. \tag{1.19}$$

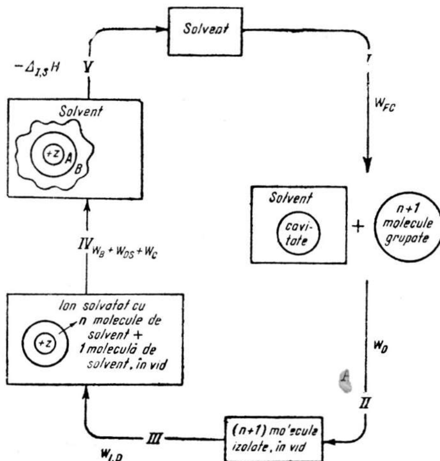



Fig. 1.9. Transformare ciclică imaginată pentru separarea diverselor contribuţii ale ineracţiunii ion-solvent.

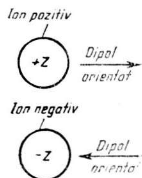



Fig. 1.10. Configuraţia ion-dipol.

— *IV*. Etapa următoare constă în transferul ionului solvatat din vid în cavitatea creată în solvent. Pentru evaluarea travaliului asociat cu această etapă să facem apel la teoria lui B o r n şi să presupunem că, mai întîi ionul solvatat este descărcat în vid, apoi introdus în cavitatea creată în solvent şi, în final, reîncărcat la sarcina sa $+z = z_i e_0$. Dar pe cînd la procesul de încărcare a lui B o r n participau ioni individuali, aici încărcarea o suferă ionul înconjurat de prima sferă de solvatare, ceea ce impune corectarea razei de la valoarea cristalografică $r_i$ la cea a ionului solvatat, adică $r_i + 2r_s$. Raportînd la un mol, se găseşte că variaţia de energie ce însoţeşte etapa este tocmai căldura B o r n de solvatare; notînd cu $W_B$ (pentru a ne aminti de procesul de încărcare — solvatare B o r n) această contribuţie şi substituind în ecuaţia (1.15) raza $r_i$ cu suma de mai sus, se obţine:

$$W_B = -\frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right]. \tag{1.20}$$

Utilizarea unei ecuaţii din teoria lui B o r n, în cadrul prezentei teorii structurale se justifică prin aceea că raza ansamblului ion-prima sferă de solvatare (mărime echivocă în teoria lui B o r n) este bine definită şi că în această etapă solventul din jurul cavităţii rămîne în stare normală, neperturbată şi prin urmare valoarea constantei dielectrice (altă mărime

echivocă în teoria lui **B** o r n) corespunde valorii de volum. De fapt, introducerea ionului solvatat cu cele $n$ molecule de apă nu lasă apa înconjurătoare neperturbată ci cauzează o parţială distrugere a ordinii structurale din jurul cavităţii, soldată cu formarea celui de al doilea înveliş de solvatare, $B$; fie $W_{DS}$ travaliul de distrugere al structurii apei în învelişul $B$ de solvatare.

În sfîrşit, trebuie luată în considerare şi condensarea uneia din cele $(n + 1)$ molecule extrase din solvent, care nu participă la solvatarea ionului; să se noteze cu $W_C$ travaliul de condensare molar corespunzător. Închiderea ciclului se face prin revenirea la starea de solvent pur (etapa V), după extragerea ionului din soluţie; etapa este însoţită de efectul termic — $\Delta_{I,S}H$.

Făcînd bilanţul travaliilor implicate în interacţiunile menţionate, se obţine:

$$\Delta_{I,S}H = W_{FC} + W_D + W_{I,D} + W_B + W_{DS} + W_C, \tag{1.21}$$

sau

$$\Delta_{I,S}H = W - \frac{\mathcal{N} n z_i e_0}{(r_i + r_s)^2}\mu_s - \frac{\mathcal{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right], \tag{1.22}$$

unde

$$W = W_{FC} + W_D + W_{DS} + W_C \tag{1.23}$$

Ultimii doi termeni ai ecuaţiei (1.22) sînt uşor de evaluat, dacă se cunoaşte numărul $n$ al moleculelor de solvent coordinate în *zona A* de solvatare, raza $r_s$ a moleculelor de solvent şi valoarea de volum $D_s$ a constantei dielectrice a solventului. În schimb termenul întîi, constituit la rîndul său din suma a patru contribuţii diferite (v.ec. 1.23) cunoscute mai mult sau mai puţin bine, este ceva mai complicat şi va fi comentat în cele ce urmează.

Contribuţia $W_D$, energia de disociere a grupării celor $(n + 1)$ molecule de solvent este măsurată sau de travaliul de separare a unor dipoli, dacă asocierea se face între dipoli permanenţi, sau prin ruperea legăturilor de hidrogen dintre moleculele grupării, aşa cum se întîmplă de exemplu la apă. Cunoscînd energia legăturii de hidrogen ($\approx 5$ kcal/mol) şi numărul de molecule ce participă la formarea primului înveliş de hidratare, $W_D$ este uşor de calculat. Fie, de exemplu, $n = 4$; gruparea conţine deci 5 molecule de apă şi pentru distrugerea unui mol de grupare este necesară ruperea a 4 moli de legături de hidrogen, adică $4 \times 5$ kcal/mol.

Termenul $W_C$ valorează pentru 1 mol de apă circa -10 kcal.

În sfîrşit, celelalte două travalii, $W_{FC}$ şi $W_{DS}$ nu se pot evalua decît cu aproximaţie. Atît cel dintîi cît şi cel de al doilea corespund ruperii unor legături de hidrogen, dacă solventul este apa. Cunoscînd numărul de legături rupte şi înmulţind cu 5 kcal/mol, se obţine şi suma $W_{FC} + W_{DS}$. Considerînd aceeaşi grupare de $4 + 1$ molecule de apă şi făcînd numărătoarea legăturilor de hidrogen ale grupării aflate în solvent înainte de extragerea ei şi apoi după coordinarea a 4 molecule în jurul ionului şi reaşezarea în solvent, se obţine o diferenţă de două legături hidrogen (fig. 1.11); modificarea orientării relative a moleculelor de apă marcate

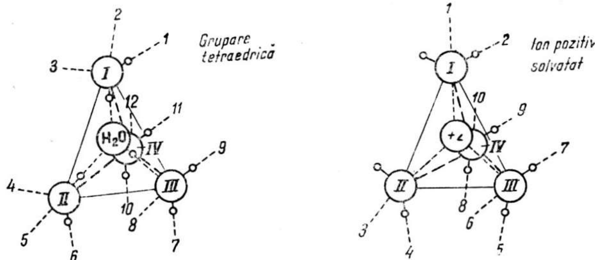



Fig. 1.11. Reorientarea parţială a moleculelor de apă în ionul solvatat nu permite refacerea tuturor legăturilor de hidrogen prin care gruparea de $(n + 1)$ molecule de apă era iniţial fixată în volumul de solvent.

pe figură cu $I$ şi $II$, reduce de la **12** la **10**, numărul de legături hidrogen, după crearea primei sfere de hidratare. Aşadar $W_{FC} + W_{DS} = 2 \times 5 = 10$ kcal/mol pentru fiecare ion-gram.

Luînd în considerare cele de mai sus, putem scrie că travaliul $W$ pentru ionul pozitiv tetracoordinat cu molecule de apă valorează:

$$W = 20 - 10 + 10 = 20 \text{ kcal/mol.} \tag{1.24}$$

La solvatarea (hidratarea) ionilor negativi cu acelaşi număr de molecule de apă în prima sferă, valorile travaliilor $W_D$ şi $W_C$ rămîn neschimbate. În schimb suma $W_{FC} + W_{DS}$ este net diferită, deoarece din cele **12** legături de hidrogen iniţiale, rupte pentru formarea cavităţii, nu se mai refac decît **8**, din cauza aceloraşi reorientări suferite de o parte din moleculele de apă din *zona A* de hidratare; cu alte cuvinte orientarea moleculelor de apă din *zona B* de solvatare este mai puţin compatibilă cu moleculele de apă din *zona A* de solvatare a anionilor decît cu cele din ***zona** A* a cationilor (fig. 1.12).

În consecinţă, se poate scrie că pentru ionul negativ tetracoordinat,

$$W = 20 - 10 + 20 = 30 \text{ kcal/mol}$$

Introducînd în (1.22) valorile astfel calculate pentru $W$, se obţin expresiile folosite la calculul entalpiei de solvatare într-o coordinare tetraedrică cu molecule de apă:

$$\Delta H_{I,S} = 20 - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0}{(r_i + r_{H_2O})^2}\,\mu_{H_2O} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_{H_2O}} - \frac{T}{D^2_{H_2O}}\left(\frac{\partial D_{H_2O}}{\partial T}\right)_p\right] \tag{1.25}$$

pentru ioni pozitivi şi

$$\Delta_{I,S} H = 30 - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0}{(r_i + r_{H_2O})^2}\,\mu_{H_2O} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_{H_2O}} - \frac{T}{D^2_{H_2O}}\left(\frac{\partial D_{H_2O}}{\partial T}\right)_p\right] \tag{1.26}$$

pentru ioni negativi.

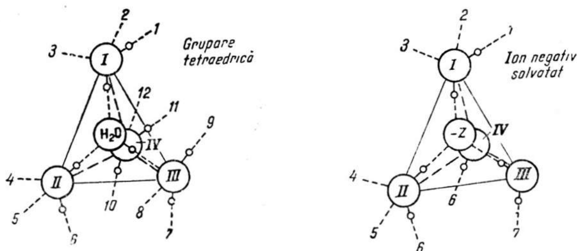



Fig. 1.12. Ion negativ cu 4 molecule de apă. 4 legături de hidrogen rupte după reorientarea moleculelor de apă.

Analizînd structura unui ion octaedric coordinat, se poate stabili expresia căldurii de solvatare, care are termenul liber egal cu 15 (kcal/mol) şi coeficientul 6 (în loc de 4) în numărătorul termenului al doilea.

Confruntînd valorile calculate cu egalităţile (1.25) şi (1.26) stabilite în cadrul abordării ion-dipol a interacţiunii de solvatare, (v. tab. 1.10) cu cele obţinute experimental pe baza scindării în două a entalpiei de hidratare a KF (tab. 1.6), se observă de astă dată o incomparabil mai bună concordanţă. Aceasta constituie o dovadă că modelul ion — dipol este mai bun decît modelul rudimentar al sarcinii sferice introduse într-un mediu dielectric continuu conceput de B o r n, care conduce la valorile din tabelul 1.7 (ultima coloană).

*Tabelul 1.10*

**Comparaţie între valorile entalpiilor de hidratare calculate cu ecuaţii de tipul (1.25) şi (1.26) şi valorile experimentale din tab. 1.6**

| Ionul | $\Delta_{I,H_2O}H$(kcal/mol) | $\Delta_{I,H_2O}$(kcal/mol, tab. 1.6) |
|---|---|---|
| $Li^+$ | −160,1 | −146,3 |
| $Na^+$ | −119,2 | −118,9 |
| $K^+$ | − 90,5 | − 98,9 |
| $Rb^+$ | − 81,9 | − 93,8 |
| $Cs^+$ | − 71,8 | − 88,0 |
| $F^-$ | − 78,6 | − 98,9 |
| $Cl^-$ | − 56,8 | − 64,9 |
| $Br^-$ | − 51,6 | − 58,4 |
| $I^-$ | − 44,7 | − 48,6 |

Tabelul 1.11 conţine contribuţiile termenilor 2 şi 3 din ecuaţiile (1.25) şi (1.26). Compararea lor cu valorile $\Delta_{I,H_2O}H$ corespunzătoare din coloana a doua a tabelului 1.10, conduce la concluzia că interacţiunile ion-solvent au o origine pronunţat electrostatică.

**Contribuțiile termenilor 2 și 3 din ecuațiile (1.25) și (1.26) în kcal/mol la valoarea lui $\Delta_{I,H_2O}H$**

| Ionul | Termenul al 2-lea, kcal/mol (Entalpia interacțiunii ion — dipol) | Termenul al 3-lea, kcal/mol (Entalpia de încărcare B o r n) |
|---|---|---|
| $Li^+$ | −130,6 | −49,6 |
| $Na^+$ | − 94,2 | −45,0 |
| $K^+$ | − 69,9 | −40,8 |
| $Rb^+$ | − 62,6 | −39,3 |
| $Cs^+$ | − 54,3 | −37,5 |
| $F^-$ | − 68,1 | −40,5 |
| $Cl^-$ | − 50,3 | −36,5 |
| $Br^-$ | − 46,2 | −35,4 |
| $I^-$ | − 40,8 | −33,9 |

Cu toată abaterea relativ mică, de aproximativ $\pm$ 10%, dintre valorile calculate și cele experimentale din tabelul 1.10, cititorul trebuie avertizat că însăși entalpiile de solvatare experimentale sînt mărimi destul de hibride ; ele derivă de la standarde ($\Delta_{K^+, H_2O}H = \Delta_{F^-, H_2O}H = \frac{1}{2}\Delta_{S_a H_2O}H$) obținute prin aplicarea teoriei lui B o r n la o mărime experimentală univocă. Prin aceasta se presupune forțat că solvatarea ionilor $K^+$ și $F^-$ nu depinde decît de raza ionică și e independentă de semnul sarcinii ionului.

Pentru a pune la îndemînă un termen de comparație total lipsit de ambiguitate, s-a propus o scară relativă de valori bazată pe accepția arbitrară că $\Delta_{H^+, H_2O}H = 0$. Iată modul în care se poate stabili această nouă scară.

Se consideră valoarea experimentală $\Delta_{HX,H_2O}H$ ca egală cu entalpia de interacțiune dintre HX și $H_2O$ și alcătuită din suma:

$$\Delta_{HX, H_2O}H = \Delta_{H^+, H_2O}H + \Delta_{X^-, H_2O}H. \tag{1.28}$$

Pentru că în cele ce urmează ca solvent se va considera numai apa, vom simplifica simbolurile, fără a menționa în indice și „$H_2O$". Entalpia de solvatare relativă $\Delta_{X^-}H_{rel}$ a ionilor $X^-$, raportată la cea a ionilor $H^+$, va fi definită la relația:

$$\Delta_{X^-}H_{rel} = \Delta_{X^-}H_{abs} + \Delta_{H^+}H_{abs} = \Delta_{HX}H, \tag{1.29}$$

întrucît $\Delta_{H^+}H_{abs} = 0$. Deoarece $\Delta_{HX}H$ este o mărime accesibilă experimental, rezultă și pentru $\Delta_{X^-}H_{rel}$ o valoare experimentală, afectată numai de convenția $\Delta_{H^+}H_{abs} = 0$.

Entalpiile de solvatare relative se pot defini și pentru ioni pozitivi. Scriind, de exemplu aditivitatea contribuțiilor ionice ale sării MX la fixarea entalpiei de hidratare a lui MX; $\Delta_{MX}H$, determinabilă experimental,

$$\Delta_{MX}H = \Delta_{M^+}H_{abs} + \Delta_{X^-}H_{abs} \tag{1.30}$$

și substituind valoarea lui $\Delta_{X^-}H_{abs}$ din ecuația (1.29) scrisă în felul următor:

$$\Delta_{X^-}H_{abs} = \Delta_{X^-}H_{rel} - \Delta_{H^+}H_{abs} \tag{1.31}$$

sau încă

$$\Delta_{X^-}H_{abs} = \Delta_{HX}H - \Delta_{H^+}H_{abs} \tag{1.32}$$

se mai obține:

$$\Delta_{MX}H = \Delta_{M^+}H_{abs} + \Delta_{HX}H - \Delta_{H^+}H_{abs}, \tag{1.33}$$

sau

$$\Delta_{M^+}H_{abs} - \Delta_{H^+}H_{abs} = \Delta_{MX}H - \Delta_{HX}H, \tag{1.33 a}$$

și deoarece $\Delta_{H^+}H_{abs} = 0$, rezultă prin definiție

$$\Delta_{M^+}H_{rel} = \Delta_{M^+}H_{abs} - \Delta_{H^+}H_{abs} = \Delta_{MX}H - \Delta_{HX}H, \tag{1.34}$$

unde în membrul drept figurează mărimi univoce, experimentale. Pe baza aceasta se poate stabili seria entalpiilor de hidratare cuprinse în tabelul 1.12; se observă că valorile corespunzătoare unor ioni de semn opus, dar avînd aceeași rază, nu mai sînt egale între ele.

*Tabelul 1.12*

**Entalpii de hidratare relative, calculate în presupunerea că $\Delta_{H^+}H_{abs} = 0$**

| Ionul | $\Delta_I H_{rel}$ (kcal/mol) |
|---|---|
| $Li^+$ | +136,34 |
| $Na^+$ | +163,68 |
| $K^+$ | +183,74 |
| $Rb^+$ | +188,80 |
| $Cs^+$ | +194,60 |
| $F^-$ | −381,50 |
| $Cl^-$ | −347,50 |
| $Br^-$ | −341,00 |
| $I^-$ | −331,20 |

### 1.1.3.3 Modelul ion-cuadrupol

Pentru a ameliora și mai mult concordanța între teoria interacțiunii ion-solvent și experiență, s-a produs o reprezentare mai bună a moleculelor de apă. În acest sens, în locul modelului dipolar, ansamblu de două sarcini, se introduce modelul cuadrupolar (B u c k i n g h a m, 1957), conform căruia apa reunește în molecula ei două centre de sarcini pozitive (protonii) și două centre negative (cele două perechi de electroni neparticipanți. Folosind aceeași transformare ciclică imaginară ca la modelul ion-dipol și examinînd diverșii termeni care intră în alcătuirea entalpiei de hidratare $\Delta_{I,H_2O}H$(v. ecuațiile (1.21) și (1.22)), se observă că numai $W_{I,D}$ este susceptibil de modificare; în locul travaliului $W_{I,D}$ trebuie evaluată energia de interacțiune ion-cuadrupol, $W_{I,C}$. Expresia acesteia se obține în urma unor complicate calcule matematice. Mai simplu este cazul cînd moleculele de apă se consideră orientate simetric față de ion (fig. 1.13) și cînd ea devine:

$$E_{I,C} = -\frac{z_i e_0 \mu_{H_2O}}{r^2} \pm \frac{z_i e_0 p_{H_2O}}{2r^3}. \tag{1.35}$$

unde semnul plus al termenului al doilea se referă la ioni pozitivi; $p_{H_2O}$ este momentul cuadrupolar al apei ($3{,}9 \cdot 10^{-26}$ ues). Termenul întîi al membrului drept este termenul dipolar, iar al doilea se numeşte termen cuadrupolar; se vede că o dată cu mărirea distanţei $r$ dintre centrele ionului şi a moleculei de apă, termenul cuadrupolar devine mai puţin important. Din acest motiv, tratarea interacţiunii ion-solvent pe baza unui model ion-cuadrupol este condiţionată de valoarea lui $r$; dacă pentru ioni voluminoşi ($r$ mare) tratarea este preferabilă pe baza modelului ion-dipol, modelul ion-cuadrupol constituie o mai bună aproximare a realităţii la ionii care au dimensiuni apropiate de molecula de apă.

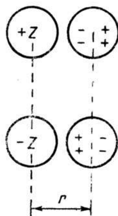


Fig. 1.13. Orientarea simetrică a cuadrupolului faţă de un ion pozitiv sau negativ.

În cazul cînd ionul este în contact cu moleculele de apă coordinate în prima sferă de hidratare, în locul distanţei $r$ se poate introduce suma razelor $r_i + r_{H_2O}$.

$$E_{I,C} = -\frac{z_i e_0 \mu_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} \pm \frac{z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^3}. \tag{1.36}$$

Raportată la un mol, energia devine:

$$W_{I,C} = -\frac{n\mathcal{N} z_i e_0}{(r_i + r_{H_2O})^2}\mu_{H_2O} \pm \frac{n\mathcal{N} z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^3}, \tag{1.37}$$

unde $n$ reprezintă numărul de molecule de apă coordinate în sfera $A$. Introducînd această nouă valoare a interacţiunii ion-molecule de apă în expresiile entalpiilor de hidratare (1.25) şi (1.26), se obţin egalităţile:

$$\Delta_{I,H_2O}H = 20 - \frac{4\mathcal{N} z_i e_0 \mu_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} + \frac{4\mathcal{N} z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^3} - \frac{\mathcal{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right], \tag{1.38}$$

pentru ioni pozitivi tetracoordinaţi şi:

$$\Delta_{I,H_2O}H = 30 - \frac{4\mathcal{N} z_i e_0 \mu_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} - \frac{4\mathcal{N} z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^3} - \frac{\mathcal{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right], \tag{1.39}$$

pentru ioni negativi tetracoordinaţi. Ele constituie o mai bună aproximaţie a realităţii referitoare la interacţiunea ion-solvent. Dar şi acesta este susceptibilă de îmbunătăţire, dacă se iau în considerare şi momentele dipolare induse $\mu_{ind}$ în moleculele de apă de către cîmpul electric al ionului. Cum

$$\mu_{ind} = \alpha \mathcal{E} \tag{1.40}$$

unde $\mathcal{E}$ este cîmpul inductor al ionului, iar $\alpha$ polarizibilitatea moleculei de apă (măsură a capacităţii de distorsiune de-a lungul axei dipolului

permanent). Se arată că, dacă se iau în considerare şi efectele dipolilor induşi, entalpia de hidratare devine:

$$\Delta_{I,H_2O}H = 20 - \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 \mu_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} + \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^3} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right] - \frac{4\mathfrak{N}(z_i e_0)^2 \alpha,}{2(r_i + r_{H_2O})^4}, \qquad (1.41)$$

pentru ioni pozitivi şi:

$$\Delta_{I,H_2O}H = 30 - \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 \mu_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} - \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^3} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right] - \frac{4\mathfrak{N}(z_i e_0)^2 \alpha}{2(r_i + r_{H_2O})^4}, \qquad (1.42)$$

pentru ioni negativi.

Ajunşi la aceste rezultate, să confruntăm teoria cu experienţa, oprindu-ne mai întîi la aspectul legat de valorile entalpiilor de hidratare a unor ioni de egală dimensiune, dar avînd sarcini de semn opus, iar apoi compararea valorilor absolute teoretice calculate cu ecuaţiile (1.41) şi (1.42) cu datele experimentale.

Simpla examinare a ecuaţiilor (1.41) şi (1.42) ne conduce la concluzia că entalpiile de hidratare a doi ioni de egală mărime, dar încărcaţi cu sarcini opuse, nu pot fi identice. Să considerăm $n = 4$ şi să scădem una din alta cele două ecuaţii: (1.42) din (1.41). Diferenţa:

$$-10 + \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^3}$$

obţinută se datorează semnelor opuse pe care le au termenii cuadrupolari în cele două ecuaţii şi valorile diferite ale termenilor liberi. Deci se poate scrie:

$$\Delta_{M_i^+}H_{abs} - \Delta_{X_i^-}H_{abs} = -10 + \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^3}, \qquad (1.43)$$

combinarea ecuaţiilor (1.31) şi (1.34) permite exprimarea diferenţei (1.43) cu ajutorul mărimilor relative:

$$\Delta_{M_i^+}H_{abs} - \Delta_{X_i^-}H_{abs} = \Delta_{M_i^+}H_{rel} - \Delta_{X_i^-}H_{rel} + 2\Delta_{H^+}H_{abs}. \qquad (1.44)$$

Combinarea ultimelor două egalităţi conduce la expresia:

$$\Delta_{M_i^+}H_{rel} - \Delta_{X_i^-}H_{rel} = -2\Delta_{H^+}H_{abs} - 10 + \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^3}. \qquad (1.45)$$

Prin urmare, dacă se reprezintă grafic diferenţa din membrul întîi al ecuaţiei (1.45) în funcţie de $(r_i + r_{H_2O})^{-3}$, se obţine o dreaptă al cărei

coeficient valorează $4\pi z_i e_0 p_{H_2O}$ (fig. 1.14). Experiența confirmă strălucit prevederile teoretice dacă $r_i$ nu este mai mic decît 0,13 nm. Dacă dreapta continuă (corespunzătoare domeniului explorat experimental) se prelungește și se extrapolează pentru $(r_i + r_{H_2O})^{-3} \to 0$ ordonata la origine obținută este egală cu $(-2\Delta_{H^+} H_{abs} - 10)$ kcal/mol.

Cum valoarea ordonatei la origine este 522 kcal/mol, rezultă că $\Delta_{H^+} H_{abs} = -266$ kcal/mol. O dată obținută, această valoare, pe baze mult mai bune decît $\Delta_{K^+,H_2O} H$ sau $\Delta_{F^-,H_2O} H$, se pot calcula și alte entalpii de hidratare ionice (v. tab. 1.13). Aceste valori sînt într-un acord bun cu teoria (v. tab. 1.14).

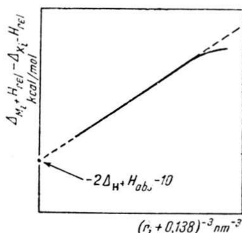



Fig. 1.14. Variația diferenței dintre entalpiile de hidratare ale unor ioni cu semn opus și raze egale, cu suma $(r_i + r_{H_2O})^{-3}$.

*Tabelul 1.13*

**Valori absolute cuasi-experimentale ale entalpiilor de hidratare ionice**

| Ionul | $\Delta_{M_i^+} H_{abs}$ (kcal/mol) | Ionul | $\Delta_{X_i^-} H_{abs}$ (kcal/mol) |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | −129,7 | $F^-$ | −115,5 |
| $Na^+$ | −102,3 | $Cl^-$ | − 81,5 |
| $K^+$ | − 82,3 | $Br^-$ | − 75,0 |
| $Rb^+$ | − 77,2 | $I^-$ | − 65,2 |
| $Cs^+$ | − 71,4 | | |

*Tabelul 1.14*

**Contribuțiile diverșilor termeni ai entalpiilor de hidratare calculate cu ec. (1.41) și (1.42), în kcal/mol, alături de valoarea totală și abaterea (%) față de căldurile de hidratare experimentale din tabelul 1.13**

| Ion | Termenul II (dipolar) | Termenul III (cuadrupolar) | Termenul IV (al lui Born) | Termenul V (dipol indus) | Total* | Abaterea (%) față de valorile din tabelul 1.13 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | −130,5 | +69,5 | −49,6 | −62,4 | −153,0 | −18 |
| $Na^+$ | − 94,2 | +42,6 | −45,0 | −32,7 | −109,3 | − 6,8 |
| $K^+$ | − 69,7 | +27,1 | −40,8 | −19,2 | − 82,6 | − 0,4 |
| $Rb^+$ | − 62,6 | +23,1 | −39,3 | −14,6 | − 73,4 | + 5 |
| $Cs^+$ | − 54,3 | +18,7 | −37,5 | −10,5 | − 63,6 | +11 |
| $F^-$ | − 68,1 | −26,2 | −40,5 | −16,5 | −121,3 | − 5 |
| $Cl^-$ | − 50,3 | −16,6 | −36,5 | − 9,4 | − 82,8 | − 2 |
| $Br^-$ | − 46,2 | −14,6 | −35,4 | − 7,9 | − 74,1 | + 1,2 |
| $I^+$ | − 40,8 | −12,2 | −33,9 | − 6,4 | − 63,3 | + 3 |

* S-au inclus și termenii liberi

*Tabelul 1.15*

**Entalpii de solvatare ionice cuasi-experimentale (kJ/mol, la 25 °C) în diverşi solvenţi. În paranteză figurează razele moleculelor de solvent (nm)**

| Ion \ Solvent | $NH_3$ (0,17) | DMF (0,350) | NMF (0,280) | NMA (0,280) | $CH_2O$ (0,260) | $CH_3OH$ (0,19) | $H_2O$ (0,138) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | — | −557 | −535 | −534 | −513 | −517 | −504 |
| $Na^+$ | −463 | −449 | −427 | −421 | −413 | −410 | −395 |
| $K^+$ | −382 | −372 | −350 | −344 | −331 | −324 | −311 |
| $Rb^+$ | −346 | −347 | −324 | −318 | −306 | −297 | −287 |
| $Cs^+$ | −320 | −311 | −288 | −282 | −272 | −260 | −254 |
| $F^-$ | −459 | −434 | −471 | −474 | −493 | −511 | −516 |
| $Cl^-$ | −354 | −334 | −355 | −357 | −373 | −377 | −378 |
| $Br^-$ | −326 | −320 | −329 | −330 | −344 | −347 | −344 |
| $I^-$ | −301 | −294 | −296 | −297 | −306 | −311 | −301 |

DMF : dimetilformamidă

NMF : N-metilformamidă

NMA : N-metilacetamidă

Folosindu-se ca etalon entalpia ionică de hidratare a ionului $Na^+$, arbitrar fixată la −100 kcal/mol (= 418,6 kj/mol), pe calea descrisă mai sus, s-au calculat entalpiile de solvatare ale ionilor alcalini şi halogeni în apă şi alţi 6 solvenţi (S o m s e n, W e e d a, 1971, tab. 1.15). În paranteză, sub numele sau simbolul solventului figurează raza moleculei considerată în direcţia dipolului şi folosită în calcul. Valorile entalpiilor de solvatare ale cationilor variază, cu mici excepţii, crescător în seria:



$$NH_3 < DMF < NMF < NMA < CH_2O < CH_3OH < H_2O,$$

iar ale anionilor în general, în sens invers, din cauza efectului datorat momentului cuadrupolar. În acest tabel, la calculul entalpiilor de solvatare a ionului $Li^+$ s-a folosit o valoare a razei $r_{Li^+}$ puţin diferită (0,068 nm) faţă de raza introdusă în calcul în tabelele precedente ($r_{Li}$ = 0,060 nm).

Teoria bazată pe modelul ion-cuadrupol explică deci bine interacţiunea ion-solvent în cazul ionilor alcalini şi halogeni; ea nu mai reflectă la fel de bine realitatea pentru ionii bipozitivi ai metalelor alcalinoteroase şi încă mai puţin bine pentru cationii metalelor tranziţionale. O sursă de perturbaţii pentru aceştia din urmă o constituie norii de densitate ai electronilor *d*, care nu au simetrie sferică; se observă (fig. 1.15) că în ionii hidrataţi hexacoordinat, interacţiunile dintre perechile de electroni neparticipanţi ai apei şi electronii ionului sînt mult mai pronunţate pentru electronii *d* decît pentru electronii *p* (fig. 1.15). Din cauza orientării, de-a lungul axelor de coordonate sau între ele, se disting două genuri de electroni *d*: $d_\varepsilon$ şi respectiv $d_\gamma$ (fig. 1.15) Forţa repulsivă a electronilor neparticipanţi ai apei acţionează mai puternic asupra electronilor din orbitalii $d_\varepsilon$ decît asupra celor din orbitalii $d_\gamma$. Sub acţiunea moleculelor de apă cele două genuri de orbitali *d* (indistinctibili de pildă la ionii în stare gazoasă) se diferenţiază; orbitalii $d_\varepsilon$ corespund unei energii mai mari

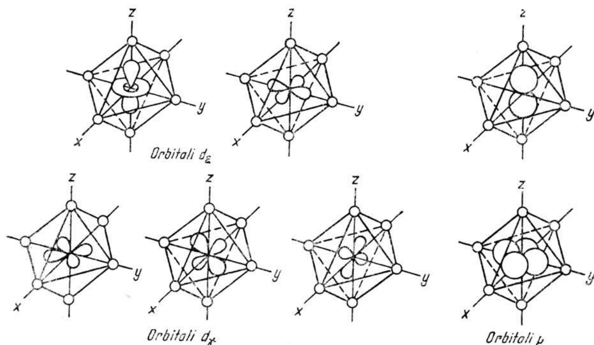



Fig. 1.15. Orientarea spațială a norilor de probabilitate aparținînd electronilor *p* și *d*; o simbolizează moleculele de apă coordinate octaedric.

decît orbitalii $d_\gamma$. Această scindare a orbitalilor are influențe asupra entalpiei de hidratare prin așa numitul efect de stabilizare datorat moleculelor de apă și se manifestă la ionii avînd 1 — 4 sau 6 — 9 electroni în orbitalul *d* (3 *d*); la ionul $Mn^{2+}$, cei 5 electroni $3d$ se distribuie între cele două nivele scindate, scăderea de energie a celor 3 electroni $3d_\gamma$ compensînd creșterea datorată celor 2 electroni $3d_\varepsilon$. De aceea, dacă din valorile experimentale ale entalpiilor de hidratare se scad energiile de stabilizare datorate moleculelor de apă se obțin valori care se încadrează în previziunile teoriei bazate pe modelul ion-cuadrupol (fig. 1.16); se amintește că ionul $Ca^{2+}$ nu posedă electroni *d*, iar ionul $Zn^{2+}$ are configurația $3d^{10}$. Aceleași considerații pot fi aplicate cu succes și ionilor tranziționali trivalenți.

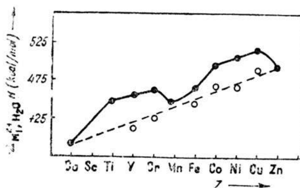



Fig. 1.16. Variația entalpiei de hidratare ionice cu numărul atomic.

Deşi din punct de vedere matematic forţele electrostatice care îşi au originea într-un ion, nu se anulează decît la distanţă infinită, în realitate efectul lor este neglijabil, practic nul, la distanţe de ordinul nanometrului ($10^{-9}$m). În interiorul acestei limite, moleculele de solvent sînt supuse unor forţe de atracţie, ce le reţin în jurul ionului şi participă la aşa-numita solvatare a lui; moleculele de solvent astfel fixate determină numărul de solvatare $N_s$ (sau hidratare în cazul apei.) Determinarea numărului de solvatare nu este o sarcină simplă şi datele experimentale obţinute sînt de cele mai multe ori neconcordante, aşa cum ilustrează valorile următoare, atribuite toate aceluiaşi ion $Na^+$, dar obţinute prin diverse metode:

1 ; 2 ; 2,5 ; 4,5 ; 6,7 ; 16,9 ; 44,5 ; 71.

Bineînţeles că în aceste condiţii mărimile obţinute îşi pierd orice valoare dacă nu se încearcă înlăturarea surselor de echivoc, care rezidă în metodele folosite. Pentru aceasta e necesară definirea numărului de solvatare primar, egal cu numărul de molecule de solvent care înconjoară ionul şi-l însoţesc în mişcarea lui de translaţie; aceste molecule de solvent se găsesc orientate în cîmpul de forţe al ionului. Definiţia oferă şi criteriul de alegere al metodelor de determinare a numărului de solvatare; nu vor fi acceptate metodele care nu conduc la aflarea numărului de molecule de solvent ce însoţesc permanent ionul în migraţia lui prin masa de solvent. Considerînd numai aceste metode, se ajunge la stabilirea unor numere de solvatare (tab. 1.16) care sînt uneori inferioare numerelor de molecule de solvent

*Tabelul 1.16*

**Numere de hidratare primare**

| Ionul | $N_s$ | numărul de metode independente folosite |
|---|---|---|
| $Li^+$ | $5\pm1$ | 5 |
| $Na^+$ | $5\pm1$ | 5 |
| $K^+$ | $4\pm2$ | 4 |
| $Rb^+$ | $3\pm1$ | 4 |
| $F^-$ | $4\pm1$ | 3 |
| $Cl^-$ | $1\pm1$ | 3 |
| $Br^-$ | $1\pm1$ | 3 |
| $I^-$ | $1\pm1$ | 2 |

ce se pot afla în contact cu ionul, stabilite pe baze geometrice şi care constituie aşa numitele numere de coordinare $N_c$, ignorate pînă aici de teoria structurală a înteracţiunii ion-solvent. Deosebirea ce trebuie să se facă între $N_s$ şi $N_c$ ne va conduce la modelele dinamice şi statice de reprezentare a interacţiunii ion-solvent.

Să ne imaginăm că un ion lipsit de orice inveliş, în cursul mişcării sale în soluţie, se opreşte la un moment dat. În acel moment, cîmpul electric al ionului, ipotetic staţionar, va acţiona asupra moleculelor de apă (sau solvent) învecinate şi forţele care se stabilesc între ion şi dipolii

apei vor determina desprinderea acestora din urmă din rețeaua apei (sau a solventului) și atașarea lor la ionul luat în discuție. Dar imaginea aceasta statică nu este de loc reală, deoarece ionii se găsesc într-o permanentă mișcare și de aceea trebuie să se adopte un model dinamic; cel schițat mai jos a fost elaborat de Samoilov (1957).

Să considerăm o moleculă de apă, fixată prin legături de hidrogen în rețeaua apei. Să presupunem că la un moment dat, lîngă moleculă apare un ion; dacă forța ce se exercită între ion și molecula de apă depășește forța cu care aceasta din urmă e reținută în rețea, cele două particule se vor asocia, iar molecula de apă va dobîndi o nouă stare de echilibru în jurul ionului, caracterizată printr-o orientare de minimă energie. Mișcarea de reorientare necesită un interval de timp finit $\tau_{or}$, care nu va avea o valoare mică ci una medie, deoarece depinde de depărtarea dintre ion și molecula de apă și de poziția reciprocă a celor două particule. Pentru ca reorientarea să aibă loc, este necesar ca și ionul, în mișcarea sa dintr-un punct în altul al masei de solvent, să se oprească un timp destul de lung lîngă molecula de apă; să notăm cu $\tau_{as}$ timpul ce-l petrece ionul pe lîngă o moleculă de apă determinată.

Probabilitatea ca ionul să captureze o moleculă de apă depinde de raportul celor două intervale de timp $\tau_{as}/\tau_{or}$; dacă el este mare, ionul va putea fixa în jurul său numărul total de molecule de apă geometric posibil și în aceste circumstanțe $N_s = N_c$.

Dacă $\tau_{as}/\tau_{or}$ este de ordinul unității, probabilitatea capturării apei este subunitară. Din cauza ciocnirii cu molecule de apă ce aparțin rețelei apei, ionul riscă să piardă molecula de apă fixată. Numărul mare de molecule de apă fixate în rețea măresc probabilitatea pierderii de către ion a unei părți din numărul maxim ($= N_c$) ce-l poate reține în jurul său.

În sfîrșit, dacă $\tau_{as}/\tau_{or} \ll 1$, se poate întîmpla ca un anumit interval de timp, ionul să nu poată captura nici o moleculă de apă în prima sferă de hidratare. Aceasta nu înseamnă că ionul nu interacționează cu moleculele de apă din jurul său sau că el nu ar avea apă de coordinare; din cauza valorii mici a raportului $\tau_{as}/\tau_{or}$, chiar și în eventualitatea fixării unor molecule de apă, ionul le va pierde foarte curînd. Cu alte cuvinte, ionul schimbă atît de repede moleculele de apă cu mediul ambiant încît practic el nu-și transportă sfera de hidratare; numărul de solvatare $N_s$ este nul, deși $N_c$ este cel determinat de geometria particulelor.

Modelul dinamic schițat mai sus conduce la concluzia că numărul de solvatare se referă la numărul moleculelor de apă care însoțesc ionul în salturile lui dintr-un punct în altul al mediului; o moleculă de apă dată poate fi atașată un timp oarecare pe lîngă un anumit ion, fără a fi „prizonieră" pe viață în primul său strat de hidratare.

Dacă sarcina $z_i$ este constantă numărul de solvatare scade cu creșterea razei ionice, deoarece în paralel cu aceasta crește și distanța de la moleculele de apă și slăbește cîmpul de forță ionic; de aceea $N_s$ tinde sau poate fi nul în cazul ionilor voluminoși $I^-$, $Cs^+$ sau $R_4N^+$(unde R este un radical alchilic).

Există cazuri cînd, cu totul independent de valoarea raportului $\tau_{as}/\tau_{or}$, asocierea ion-moleculă de solvent este imposibilă termodinamic: energia

de interacţiune moleculă de solvent-ion este inferioară energiei de interacţiune dintre moleculele de solvent.

S-au imaginat mai multe metode de determinare a numărului de solvatare, cum ar fi metoda compresibilităţii, metoda bazată pe măsurători de constante dielectrice, a mobilităţii etc. Dar nici una din ele nu se bucură de o bună precizie şi fiecăreia în parte i se pot aduce reproşuri din cauza presupunerilor simplificatoare la care apelează şi a ignorării unor efecte. În cele ce urmează va fi prezentată spre ilustrare metoda compresibilităţii.

Compresibilitatea β se defineşte prin egalitatea:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{1.46}$$

Din cauza structurii sale afînate, apa este compresibilă; dacă ea se comprimă structura tetraedrică afînată se năruie şi moleculele de apă se vor apropia mai mult una de alta şi rezultatul final sesizat la scară macroscopică este scăderea de volum.

Aplicarea unei presiuni exterioare nu este unica posibilitate de comprimare a apei sau a unui solvent dat. S-a menţionat mai sus (v. secţ. 1.1.3.1) că datorită fenomenului de electrostricţiune, rezultat în urma introducerii de ioni într-o masă de solvent, volumul soluţiei este mai mic decît al solventului pur. Se presupune că moleculele de solvent din prima sferă de solvatare, supuse deja unei comprimări considerabile în urma electrostricţiunii, nu pot suferi comprimări ulterioare şi că prin urmare compresibilitatea soluţiilor de electroliţi este inferioară compresibilităţii solventului pur. Pentru a ajunge la numărul de hidratare, se cere deci calculat raportul compresibilităţilor solventului şi a soluţiei $\beta_{solvent}/\beta_{soluţie}$.

Fie $N_h$ numărul de hidratare primar şi $n_i$ numărul de moli de ioni din soluţie. Rezultă că în soluţie vor exista $n_iN_h$ moli de apă incompresibili. Dacă $n_{H_2O}$ corespunde volumului total $V$ al soluţiei, $n_iN_h$ moli de apă incompresibilă vor corespunde unui volum $n_iN_hV/n_{H_2O}$. Definind raportul:

$$y = \frac{n_iN_h}{n_{H_2O}}, \tag{1.47}$$

volumul incompresibil mai poate fi exprimat şi cu produsul $yV$. Acest volum trebuie scăzut din volumul total al soluţiei ionice, deci:

$$\beta_{soluţie} = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial p}(V - yV)_T \tag{1.48}$$

şi

$$\beta_{solvent} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial p}V\right)_T, \tag{1.49}$$

de unde

$$\frac{\beta_{soluţie}}{\beta_{solvent}} = 1 - y \tag{1.50}$$

sau, după explicitarea lui $y$:

$$\frac{\beta_{soluție}}{\beta_{solvent}} = 1 - \frac{n_i N_h}{n_{H_2O}}. \tag{1.51}$$

Rezultă că:

$$N_h = \frac{n_{H_2O}}{n_i}\left(1 - \frac{\beta_{soluție}}{\beta_{solvent}}\right) \tag{1.52}$$

Determinarea experimentală a compresibilităților $\beta_{soluție}$ și $\beta_{solvent}$ se poate face pe diverse căi; una din acestea se bazează pe faptul că undele ultrasonore traversează mediile printr-un proces alternativ de comprimare și destindere și că viteza de propagare a undelor reflectă compresibilitățile mediilor străbătute.

### 1.1.5 CONSTANTA DIELECTRICĂ A LICHIDELOR ASOCIATE. SOLVATAREA IONILOR ŞI CONSTANTA DIELECTRICĂ A SOLUŢIILOR

Constanta dielectrică a unui solvent polar cum ar fi de exemplu apa, este puternic influențată de asocierea moleculelor sale dipolare. S-a arătat (K i r k w o o d, 1939) că între constanta dielectrică și proprietățile dipolare există următoarea legătură:

$$\frac{(D_s - 1)(2D_s + 1)}{9D_s} = \frac{4\pi N}{3}\left[\alpha_d + \frac{\mu^2(1 + g\,\overline{\cos\theta})^2}{3kT}\right], \tag{1.53}$$

unde $N$ este densitatea moleculelor de solvent deformabile; $\alpha_d$ — polarizabilitatea de deformare; $\mu$ — momentul dipolar permanent; $g$ — numărul de vecini imediați legați cu o moleculă considerată centrală (la apa lichidă e cuprins între 4,4 și 4,6); $\overline{\cos\theta}$ — valoarea medie a cosinusului unghiului dintre dipolmomentul moleculei centrale și dipolmomentele moleculare invecinate ($\theta = 109°28'$ în cazul asociatelor tetraedrice ale apei), iar $k$ — constanta lui B o l t z m a n n.

Ecuația lui K i r k w o o d pentru constanta dielectrică a unui mediu condensat ia în considerare interacțiunile de bătaie scurtă dintre moleculele polare, soldate cu formarea unor grupări moleculare orientate ca un tot unitar sub influența unui cîmp electric exterior. Se observă că asocierea moleculelor (factorul $g$) influențează puternic constanta dielectrică a lichidului. Cunoașterea factorului $g$ condiționează utilizarea ecuației lui K i r k w o o d; el este accesibil din date röntgenografice. În tabelul 1.17 sînt comparate valorile lui $D_{H_2O}$ calculate cu valoarea medie de 4,5 a lui $g$, cu acelea experimentale; concordanța este foarte bună în preajma temperaturii de 25°C.

Pentru ilustrarea efectului datorat asocierii dipolilor asupra constantei dielectrice, se poate recurge la variația constantelor dielectrice în funcție de momentele dipolare ale unor lichide ce prezintă asociere moleculară

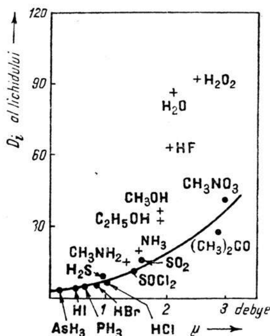



Fig. 1.17. Constantele dielectrice ale unor lichide asociate (+) şi neasociate (●) în funcţie de momentele lor dipolare.

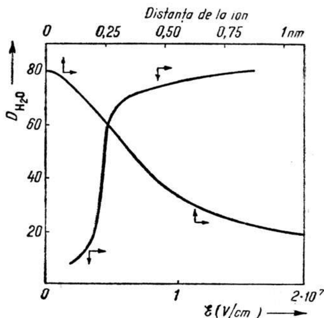



Fig. 1.18. Variaţia constantei dielectrice a apei în funcţie de cîmpul electric şi distanţa de la ionul hidratat.

*Tabelul 1.17*

**Compararea valorilor experimentale ale lui $D_{H_2O}$ cu acelea calculate cu ecuaţia (1.53)**

| $t$°C | 0 | 25 | 62 | 83 |
|---|---|---|---|---|
| $D_{H_2O,exper}$: | 88,0 | 78,5 | 66,1 | 59,9 |
| $D_{H_2O,calc}$: | 84,2 | 78,2 | 72,5 | 67,5 |

şi ale altora unde asocierea lipseşte (fig. 1.17); se remarcă poziţia excentrică a $H_2O$, $H_2O_2$ şi $HF_{lichid}$ unde fenomenul de asociere este extrem de intens.

Constanta dielectrică $D$ a unui mediu depinde de intensitatea cîmpului electric aplicat din exterior. Variind invers cu cîmpul electric exterior, ne aşteptăm ca în apă, constanta dielectrică să înregistreze o modificare sensibilă de la valoarea de volum (~ 80 la 20°C) la aceea corespunzătoare zonei din vecinătatea ionului, unde cîmpul electric poate atinge ordinul de mărime considerabil de $10^7$ V/cm (v. fig. 1.18). Or, măsurători ale constantei dielectrice a apei în cîmpuri de frecvenţe alternative atît de intense încît moleculele de apă să nu se mai poată alinia cu cîmpul alternativ aplicat, au condus la valori $D_{H_2O} = 6$. Luînd în considerare faptul că în primul înveliş de hidratare al ionilor moleculele de apă sînt fixate atît de puternic încît orientări noi sînt excluse, rezultă că în *zona A*, apa trebuie să aibă constanta dielectrică egală cu valoarea de mai sus. Din aceleaşi motive şi valoarea constantei dielectrice a apei la supra-

*Tabelul 1.18*

**Constanta dielectrică a unor soluţii 1 molare de electroliţi (solvent apă; $t = 25°C$)**

| Electrolitul | $D_{sol}$ |
|---|---|
| LiCl | 66 |
| NaCl | 69 |
| KCl | 70 |
| RbCl | 70 |
| NaF | 68 |
| KF | 67 |
| NaI | 65 |
| KI | 64 |
| $MgCl_2$ | 50 |
| $BaCl_2$ | 52 |
| $Na_2SO_4$ | 58 |
| $LaCl_3$ | 36 |

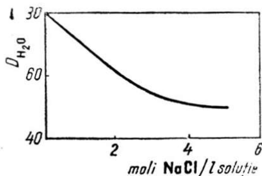



Fig. 1.19. Variaţia constantei dielectrice a soluţiei de NaCl cu concentraţia sării.

faţa unui electrod aflat în contact cu o soluţie de electrolit este tot ~ 6 (secţ. 5.2). În figura 1.18 este redată şi variaţia constantei dielectrice a apei cu distanţa de la ionul hidratat.

Din variaţia constantei dielectrice cu distanţa de la ionul solvatat se degajă concluzia că în comparaţie cu solventul pur, soluţia de electrolit va avea o constantă dielectrică mai mică (tab. 1.18) şi dependentă de concentraţie aşa cum arată figura 1.19.

### 1.1.6 INTERACŢIUNI ION-SOLVENT-NEELECTROLIT. EFECT SALIN DE PRECIPITARE ŞI DE CREŞTERE A SOLUBILITĂŢII

Interacţiunile ion-solvent care se soldează cu formarea ionilor solvataţi, entităţi dinamice dotate cu o structură ce diferă energetic de structura de cuasi-reţea a solventului pur, sînt responsabile pentru modificarea solubilităţii unui neelectrolit eventual prezent în soluţia de electrolit. Două efecte au loc atunci cînd soluţiei saturate de neelectrolit i se adaugă un electrolit: unul, foarte frecvent, de micşorare a solubilităţii neelectrolitului (efect de precipitare, salting-out), considerat ca un efect normal şi altul, mult mai rar, de creştere a solubilităţii (salting-in), considerat anormal. Efectul de precipitare se explică prin extragerea apei din asociatele neelectrolit-apă de solvatare de către ionii electrolitului adăugat şi constituie baza unei tehnologii de separare deseori utilizată în chimia organică preparativă. În cazuri excepţionale, ionii electrolitului pot manifesta preferinţă faţă de moleculele de neelectrolit, asociindu-se cu acestea şi nu cu molecule de apă (sau solvent), ceea ce macroscopic se traduce prin creşterea de solubilitate a neelectrolitului.

Variaţiile de solubilitate ale neelectrolitului, observate experimental, se pot exprima cu ajutorul ecuaţiei lui Secenov:

$$\lg \frac{s}{s_0} = k_s c, \tag{1.54}$$

unde $s_0$ şi $s$ reprezintă solubilităţile în solventul lipsit şi respectiv adiţionat de electrolit; $c$ — concentraţia molară a electrolitului, iar $k_s$ — o constantă de proporţionalitate. Diferenţa de solubilitate $\Delta s = s_0 - s$ este pozitivă în efectul de precipitare şi negativă în celălalt caz. La concentraţii mici, variaţia relativă $\Delta s/s_0$ a solubilităţii este proporţională cu concentraţia molară $c$, ceea ce constituie condiţia limită a relaţiei (1.54) cu semn schimbat. Într-adevăr, dacă se scrie:

$$- \lg \frac{s}{s_0} = - \lg \frac{s_0 - \Delta s}{s_0} = - \lg \left(1 - \frac{\Delta s}{s_0}\right) \tag{1.55}$$

şi dacă $\Delta s/s_0 \ll 1$ rezultă că:

$$- \lg \left(1 - \frac{\Delta s}{s_0}\right) = \frac{\Delta s}{s_0} . \tag{1.56}$$

Variaţia de solubilitate $\Delta s$ poate fi calculată cu uşurinţă dacă se cunoaşte numărul de solvatare $N_s$ din *zona A* a electrolitului folosit. Trebuie să se menţioneze că de astă dată $N_s$ reprezintă suma numerelor de solvatare a cationului şi anionului.

Să presupunem că are loc efectul normal, de micşorare a solubilităţii şi că soluţiei de neelectrolit i se adaugă o sare în concentraţia molară $c_i$. După adăugarea celor $c_i$ moli/l, pentru dizolvarea neelectrolitului rămîn doar: $55{,}55 - N_s c_i$ moli de apă. Presupunînd directa proporţionalitate dintre solubilitate şi numărul molilor de apă disponibili (situaţi în afara învelişului de hidratare a ionilor electrolitului), se poate scrie:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{55{,}55 - N_s c_i}{55{,}55}, \tag{1.57}$$

unde $s_1$ este solubilitatea înregistrată în urma scoaterii din circuit a moleculelor de apă din primul înveliş de hidratare. Transformînd (1.57), mai avem:

$$s_1 = s_0 - \frac{s_0 N_s}{55{,}55} c_i. \tag{1.58}$$

Scriind diferenţa — $\Delta s$, obţinem:

$$s_1 - s_0 = - \Delta s_1 = - \frac{s_0 N_i}{55{,}55} c_i. \tag{1.59}$$

şi, în sfîrşit:

$$\frac{\Delta s_1}{s_0} = \frac{N_s}{55{,}55} c_i = k_1 c_i, \tag{1.60}$$

unde

$$k_1 = \frac{N_s}{55{,}55} (\approx k_s). \tag{1.61}$$

Să presupunem că $N_s = 6$, iar $c_i = 1M$. Rezultă

$$\frac{\Delta s_1}{s_0} = \frac{6}{55,55} \times 1 = 0,108;$$

ar $s_1/s_0 = 0,892$. Deci solubilitatea neelectrolitului la adaos de sare în concentraţie 1 $M$ este micşorată cu aproximativ 11%. Compararea prevederilor teoretice pentru raportul $s/s_0$ cu datele experimentale arată că acestea din urmă sînt mai mici, ceea ce demonstrează necesitatea ajustării teoriei. Într-adevăr, concordanţa se îmbunătăţeşte dacă în bilanţ se includ şi moleculele de apă angajate şi în cea de-a doua sferă de hidratare (*zona B*). Ţinînd seama de efectul datorat acestor molecule de apă se calculează o nouă contribuţie $\Delta s_2$ la modificarea concentraţiei neelectrolitului:

$$\Delta s_2 = s_0 - s_2 = \frac{\mathfrak{N}\, c_i}{1\,000}\left[\frac{4\pi(z_i e_0)^2(\alpha_{H_2O} - \alpha_{ne})}{D_{sol}^2 kTr_h}\right], \tag{1.62}$$

unde $\alpha_{H_2O}$ şi $\alpha_{ne}$ sînt polarizabilităţile de orientare ale moleculelor de apă şi de neelectrolit; $D_{sol}$ constanta dielectrică a soluţiei de neelectrolit (valoare de volum) şi $r_h$ raza primei sfere de hidratare.

Polarizabilităţile de orientare $\alpha_{H_2O}$ şi $\alpha_{ne}$ depind de patratul momentelor dipolare ale moleculelor respective $(= \mu_i^2/3kT)$: or, cum în multe cazuri $\mu_{H_2O} > \mu_{ne}$, rezultă că şi $\alpha_{H_2O} > \alpha_{ne}$ şi deci $\Delta s_2 > 0$; efectul înregistrat este cel de micşorare a solubilităţii (precipitare).

Luînd în considerare şi corecţia datorată celui de al doilea înveliş de hidratare (*zona B*) rezultă că solubilitatea $s$ a neelectrolitului, în prezenţa unui electrolit, devine:

$$s = s_0 - \Delta s_1 - \Delta s_2 = s_0 - \Delta s, \tag{1.63}$$

unde $\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2$.
Sau, exprimînd abaterea relativă $\Delta s/s_0$, mai avem:

$$\frac{\Delta s}{s_0} = k_1 c_i + k_2 c_i = k_s c_i, \tag{1.64}$$

unde

$$k_2 = \frac{\mathfrak{N}}{1\,000}\left[\frac{4\pi(z_i e_0)^2(\alpha_{H_2O} - \alpha_{ne})}{D_{sol}^2\, kTr_h}\right], \text{ iar } k_s = k_1 + k_2.$$

Relaţia (1.64) este în bun acord cu experienţa la soluţii diluate. Se constată condiţionarea fenomenului de precipitare de către inegalitatea $\mu_{ne} < \mu_{H_2O}$ şi a celui de creştere a solubilităţii în cazul mult mai rar, $\mu_{ne} > \mu_{H_2O}$.

Constanta $k_s$ poate fi exprimată şi cu ajutorul volumelor molare parţiale $\bar{V}_{ne}$ al neelectrolitului şi $\bar{V}_s$ al sării:

$$k_s = \frac{\bar{V}_{ne}(V_s - \bar{V}_s)}{RT\beta_{solvent}}, \tag{1.65}$$

unde $V_s$ este volumul molar al sării, iar $\beta_{solvent}$ coeficientul de compresibilitate al solventului. Diferența $V_s - \bar{V}_s$ se corelează cu fenomenul de electrostricțiune și deci cu hidratarea ionilor.

Precipitarea prin adaos de electrolit mult folosită în practică este un exemplu de aplicare a electrochimiei în procesele industriale; solvenți ca eterul se recuperează din apă prin efectul salin provocat de adaosul de NaCl; precipitarea sau separarea prin efect salin constituie etapă intermediară în fabricarea săpunului și a coloranților. Prepararea detergenților, polimerizarea de emulsie (cauciucul) și concentrarea antibioticelor și a vitaminelor din soluții apoase sînt tributare, undeva, pe parcursul procesului lor tehnologic, efectului salin de creștere al solubilității. Dar, aici, efectul salin de creștere al solubilității nu este asociat cu evenimentul rar al inegalității $\mu_{ne} > \mu_{H_2O}$, ci cu prezența unor electroliți organici conținînd ioni considerabili, ale căror momente dipolare sînt mai mici decît $\mu_{H_2O}$.

Unde trebuie căutată originea acestei comportări anormale? Explicația se poate da luînd în considerare interacțiunile datorate forțelor de dispersie, neglijate pînă aici. Energia $U$ a forțelor de dispersie este de forma:

$$U = \frac{h\nu}{2R^6}(\alpha_{d,ion} \cdot \alpha_{d,mol}) \tag{1.66}$$

unde $\nu$ este frecvența de vibrație a electronului în starea de minimă energie, iar $\alpha_{d,ion}$ și $\alpha_{d,mol}$ — polarizabilitățile de deformare ale ionului și moleculei cu care el interacționează. Spre deosebire de polarizabilitatea de orientare, pomenită mai sus (v. ecuația 1.62), polarizabilitatea de distorsiune e puternic dependentă de dimensiunea particulei; în cazul unor particule avînd simetrie sferică, ea depinde de $r^3$, unde $r$ este raza sferei. Dacă moleculele de neelectrolit depășesc cu mult dimensiunile moleculelor de apă, ceea ce se întîmplă foarte adeseori, rezultă că energia de interacțiune a ionului va fi mai mare cu moleculele de neelectrolit decît cu moleculele de apă. Interacțiunea însă nu trebuie înțeleasă numai prin prisma forțelor dispersive, deoarece în acest caz efectul salin de creștere a solubilității neelectrolitului ar trebui să fie predominant și cel de precipitare doar excepție. Fenomenele trebuie considerate în complexitatea lor și, în bilanțul energetic trebuie incluse concomitent și forțele ion-dipol; după cum în sistem predomină acestea din urmă sau forțele dispersive, se va manifesta efectul de precipitare sau respectiv cel de creștere a solubilității.

S-a menționat că parametrul decisiv în impunerea forțelor dispersive îl constituie dimensiunea moleculei; în același timp însă, trebuie subliniată constatarea că adeseori, în ciuda dimensiunilor considerabil mai mari ale moleculei de neelectrolit, adaosul de sare are ca efect totuși precipitarea lui. Pentru ca efectul anormal să se producă, este necesar ca și ionii sării adăugate să fie mari, deoarece așa cum se vede din ecuația (1.66) la fixarea energiei de dispersie participă polarizabilitățile de deformare ale ambelor molecule, prin produsul lor. Dovada experimentală se poate face urmărind efectele adaosului de săruri de amoniu și de tetraalchil amoniu $NR_4^+$, unde R este $CH_3$, $C_2H_5$ etc, la soluția apoasă a unui neelectrolit

dat. Dacă neelectrolitul este acidul benzoic (disocierea lui foarte redusă permite asimilarea cu un neelectrolit), efectul salin de precipitare se observă la adaos de sare de amoniu, dar efectul anormal, de creştere a solubilităţii se constată începînd chiar cu sarea de tetrametilamoniu.

Fenomenul a primit şi o explicaţie cantitativă, concordantă cu experienţa, cu tot caracterul aproximativ al ecuaţiei ce serveşte la calculul energiei dispersive.

Multe din reacţiile chimice fundamentale din organismele vii se desfăşoară în sisteme conţinînd neelectroliţi, apă şi ionii unor electroliţi. Anumite valori ale energiilor de interacţiune neelectrolit-apă şi ion-apă sau ion-neelectrolit, bine determinate, condiţionează schimburile de materie de la nivelul membranelor celulelor vii; apa este un participant în etapele hotărîtoare ale fotosintezei. În hemoglobină, o moleculă de apă ocupă cel de-al 6-lea centru de coordinare al Fe(II) din grupa funcţională şi poate fi uşor substituită de oxigenul molecular. Dar dacă apa ocupă simultan două centre de coordinare ale Fe(II), aşa cum se întîmplă în cazul hemului, compusul este repede oxidat şi îşi pierde capacitatea de transportor al oxigenului de la plămîni spre zonele unde el este necesar proceselor metabolice.

Schimburile chimice din organisme implică transportul ionilor prin membrane, procese puternic dependente de efectele de alterare a structurii apei de către ioni şi interfeţele membrană-lichid. Organismul este capabil să facă distincţie şi să menţină un echilibru perfect al unor ioni asemănători cum sînt $Na^+$ şi $K^+$ în interiorul celulelor şi în mediul interstiţial utilizînd, se pare, printre altele, diferenţele de dimensiune dintre ionii hidrataţi şi efectele diferite pe care aceştia le exercită asupra structurii apei.

Dar nu numai membranele ci şi biopolimerii se găsesc înconjuraţi de un înveliş structurat de apă. Orice grupare încărcată electric aparţinînd acestora, este hidratată la fel ca ionii liberi; nici „segmentele" lor hidrofobe nu scapă unei hidratări, cu un strat de molecule de apă special orientate faţă de ele. Restricţiile impuse de aceste învelişuri de hidratare influenţează puternic chimismul lor şi uneori, se pare, chiar şi configuraţia lor structurală. Dacă acest înveliş de hidratare este distrus prin intervenţia unor factori exteriori cum ar fi temperatura sau presiunea, se declanşează interacţiuni intra- şi intermoleculare soldate cu coagularea proteinei. Degradarea proteinelor prin adaos de electroliţi se explică de asemenea prin facultatea ionilor de a altera structura învelişului de hidratare al proteinei (macromoleculă-neelectrolit).

Procese de transfer de proton sau electron din învelişurile de hidratare structurate ale biopolimerilor pot constitui bazele unor reacţii redox înlănţuite şi a transmiterii impulsurilor electrice în muşchi şi nervi (v. secţ. 3 şi 9.2.5).

## 1.2 INTERACŢIUNILE ION-ION DIN SOLUŢIILE DE ELECTROLIT

### 1.2.1 INTRODUCERE

Interacţiunile ion-solvent despre care s-a vorbit în secţiunea 1.1 nu epuizează problema ridicată de raportarea ionului la vecinii săi dintr-o soluţie apoasă; pentru completare trebuie amintite şi forţele ce se manifestă între ioni. Acestea sînt de importanţă esenţială la fixarea proprietăţilor de echilibru ale soluţiilor de electrolit şi intervin în transportul forţat al ionilor, determinat de aplicarea unui cîmp electric extern.

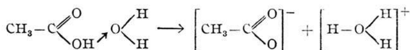
Mărimea interacţiunii ion-ion depinde de densitatea ionică sau de distanţele medii ce separă ionii din soluţie, deoarece cîmpul interionic este dependent de distanţă. În condiţii identice de concentraţie, temperatură şi

tip de electrolit (mono-monovalent, bi-monovalent etc) și folosind același solvent, densitatea ionică din soluție este dependentă de natura chimică a electrolitului și de gradul său de disociere (egal cu raportul dintre numărul moleculelor disociate și numărul total de molecule).

După capacitatea diferită de a da naștere la ioni, se disting electroliți reali sau ionofori și electroliți potențiali sau ionogeni. În electroliții reali ionii preexistă în rețeaua lor cristalină și este suficientă topirea lor, pentru ca în urma distrugerii structurii de rețea să se obțină lichide cu bune conductibilități ionice. Dizolvarea lor într-un solvent adecvat este însoțită nu numai de distrugerea rețelei ci și de solvatarea ionilor; NaCl, KCl etc. sînt săruri ce aparțin electroliților ionofori.

Spre deosebire de sărurile minerale, o mare categorie de substanțe, printre care se numără și acizii organici, nu manifestă în stare lichidă pură decît o conductibilitate ionică neînsemnată. Deosebirea dintre substanțe cum sînt de exemplu CsCl și acidul acetic sau acidul propionic este revelată de studiile de difracție electronică, care conduc la concluzia că ultimii, în stare gazoasă, sînt constituiți din molecule izolate, neutre electric, iar atomii componenți sînt reuniți în molecule prin forțe de natură predominant covalentă, neionică. Identitatea moleculară se păstrează și după condensarea gazului pentru a se obține acid acetic sau propionic lichid. Dacă însă unul din acizii organici menționați este dizolvat în apă, se observă fenomenul, puțin scontat, al conductibilității soluției obținute, din cauza disocierii ionice.

Disocierea ionică a acidului acetic electrolit potențial, are loc prin reacția de transfer protonic, care duce la formarea simultană a anionului $CH_3COO^-$ și a protonului hidratat (ion hidroniu):



Electroliții reali sau ionofori disociează în ioni în urma unei reacții fizice (topire sau interacțiune cu moleculele de solvent) pe cînd electroliții potențiali nu generează ioni decît în urma unei reacții chimice (transfer de proton generator de ioni). Asupra unor aspecte de detaliu referitoare la transferul de proton se va reveni în secțiunea 3.1.

Bazată pe cunoașterea structurii substanțelor, clasificarea electroliților în reali și potențiali, este relativ nouă, și nu este bazată pe comportamentul electrolitului într-un anumit solvent, cum se procedează la clasificarea electroliților în slabi și tari, după valoarea mică (apropiată de zero) sau mare (apropiată de 1) a gradului lor de disociere $\alpha$ în apă. Principalul dezavantaj al acesteia din urmă constă în particularizarea la care recurge: o dată cu schimbarea solventului, valoarea lui $\alpha$ se poate modifica radical, și, din slab sau tare electrolitul poate deveni tare sau respectiv slab. Astfel considerînd ca solvent apa, NaCl se comportă în urma dizolvării în ea, ca un electrolit tare, avînd $\alpha \simeq 1$ și deci o bună conductibilitate ionică, pe cînd acidul acetic ca un electrolit slab. Alegînd ca solvent amoniacul, lucrurile se schimbă și acidul acetic dobîndește proprietăți de electrolit

tare, ca şi NaCl, dovadă conductibilitățile comparabile ale celor două soluții (v. tab. 1.19).

*Tabelul 1.19*

**Conductibilitățile echivalente Λ (Mho. cm²) ale NaCl și $CH_3COOH$ în apă și amoniac lichid**

| | NaCl | $CH_3COOH$ |
|---|---|---|
| apă | 106,7 | 4,7 |
| amoniac lichid | 284,0 | 216,6 |

Referindu-ne la apă, solventul cel mai frecvent întîlnit, se poate spune că în general soluțiile electroliților potențiali conțin ioni în concentrație mică ($\alpha$ mic) și proprietățile lor sînt determinate în principal de poziția echilibrului în reacția de transfer protonic. Dimpotrivă, în soluțiile electroliților reali concentrația ionică este apreciabilă ($\alpha$ este mare) și dependența de concentrație a multor proprietăți este determinată de interacțiunile dintre ioni.

### 1.2.2 TEORIA LUI DEBYE ȘI HÜCKEL

Pentru a calcula energia de interacțiune dintre ionii aflați în soluție trebuie să se izoleze contribuțiile datorate unor specii $i$ date. De aceea în locul variației $\Delta_{i,I}G$, care ar constitui o măsură a travaliului electrostatic cheltuit cu încărcarea imaginară a unui ansamblu de ioni, considerați inițial în stare descărcată, proces asemănător celui discutat la secțiunea 1.1 în legătură cu evaluarea energiei de solvatare, se preferă evaluarea variației de potențial chimic $\Delta_{i,I}\,\mu$ referitoare la interacțiunea speciei ionice $i$ cu ansamblul ionilor din soluție. Calcularea lui $\Delta_{i,I}\,\mu$ impune adoptarea unei stări de referință, care în acest caz este tocmai ionul de specie $i$, imaginar considerat în stare descărcată, ceilalți ioni din jurul său fiind în stare încărcată (fig. 1.20). Dacă se notează cu $W$ travaliul de încărcare al unui ion, produsul $\mathcal{N}\,W$ va fi tocmai variația potențialului chimic:

$$\Delta_{i,I}\mu = \mathcal{N}\,W. \tag{1.67}$$

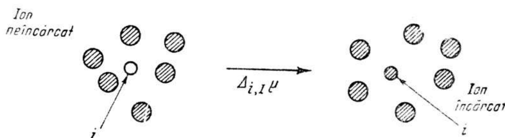



Fig. 1.20. Încărcarea electrostatică a ionului de specie $i$ (imaginat descărcat în stare inițială).

Reluînd modelul sferic al ionului avînd raza $r_i$, sarcina $z_i e_0$ și înconjurat de un mediu avînd constanta dielectrică $D$, travaliul $W$ este dat de relația (1.10); deci:

$$\Delta_{i,I}\mu = \mathfrak{N} \frac{(z_i e_0)^2}{2Dr_i} = \mathfrak{N} \frac{z_i e_0}{2} \psi, \tag{1.68}$$

deoarece $z_i e_0/Dr_i$ reprezintă potențialul electrostatic $\psi$ la suprafața ionului. Se observă că pentru evaluarea variației $\Delta_{i,I}\mu$ a potențialului chimic trebuie cunoscut potențialul $\psi$ creat pe ionul de referință de restul ionilor din soluție. Dar cunoașterea lui $\psi$ presupune cunoașterea distribuției spațiale medii, în timp, a ionilor înconjurători. Problema nu este deloc simplă, dacă se are în vedere numărul imens de ioni ce există într-o soluție de electrolit; de exemplu, într-un $cm^3$ de soluție $10^{-3}M$ de NaCl, la temperatura ordinară se vor găsi $6{,}023 \cdot 10^{17}$ ioni $Na^+$, același număr de ioni $Cl^-$ și vreo $3 \cdot 10^{22}$ molecule de apă. Rezolvarea a reușit după elaborarea de către Debye și Hückel (1923) a modelului norului ionic, a cărui importanță pentru înțelegerea soluțiilor ionice este comparabilă cu aceea a teoriei lui Maxwell asupra distribuției vitezelor moleculare într-o masă gazoasă. Modelul imaginat de Debye și Hückel pentru soluții diluate de electroliți este simplu, dar în același timp foarte eficient. El își are originile în lucrările Gouy (1910) și Milner (1912), în care pentru prima dată soluția de electrolit se abordează matematic sub aspectul forțelor interionice.

O primă etapă în elaborarea teoriei o constituie alegerea arbitrară a unui ion, care va servi de referință, numit ion central și care posedă o sarcină discretă; apa din jurul lui este asimilată cu un mediu dielectric continuu avînd constanta dielectrică $D$, iar restul ionilor se găsesc contopiți într-un nor de sarcină avînd distribuție spațială continuă (fig. 1.21). În norul ionic concentrația ionilor de semn opus ionului central devine local excedentară, astfel ca sarcina netă în el să fie egală cu sarcina ionului central; densitatea de sarcină netă în norul ionic este $\rho$, dar în ansamblul său, soluția este electric neutră.

Grație acestui model, problema complicată a distribuției medii în timp a ionilor din soluția de electrolit este redusă la una mult mai simplă din punct de vedere matematic; ea constă în aflarea modului în care densitatea $\rho$ a excesului de sarcină variază cu distanța $r$ de la ionul central; ca și potențialul $\psi$, și densitatea de sarcină $\rho$ este o mărime variabilă cu $r$. Legătura dintre cele două mărimi se exprimă cu ajutorul ecuației lui Poisson, scrisă pentru o distribuție sferică a sarcinii:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{D} \rho_r, \tag{1.69}$$

unde $D$ este constanta dielectrică a mediului continuu în care se găsește ionul central (fig. 1.22). Densitatea de sarcină excedentară din elementul de volum $dv$ este egală cu produsul dintre numărul de ioni din unitatea de volum și sarcina lor; fie $n_1$ densitatea ionilor de tipul 1, purtînd fiecare sarcina $z_1 e_0$, $n_2$ densitatea ionilor de tipul 2, încărcați $z_2 e_0$, ..., și $n_i$ densi-

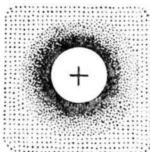


Fig. 1.21. În modelul norului ionic, ionul central este înconjurat de un nor de sarcină avînd densitatea ρ şi de un mediu dielectric continuu.

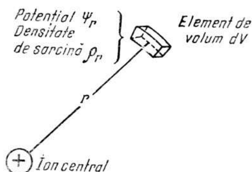



Fig. 1.22. În elementul de volum dv, situat la distanţa $r$ de la ionul central, potenţialul este $\psi_r$, iar densitatea de sarcină $\rho_r$.

tatea ionilor de tipul $i$, avînd sarcina $z_i e_0$ ($z_i$ reprezintă mereu valenţa ionului, iar $e_0$ sarcina electronului). Densitatea excesului de sarcină $\rho_r$ în elementul de volum va fi deci:

$$\rho_r = \Sigma n_i z_i e_0. \tag{1.70}$$

Pentru a exprima densităţile $n_i$, necunoscute, în funcţie de mărimi cunoscute, se aplică legea de distribuţie a lui Boltzmann din statistica clasică:

$$n_i = n_i^v exp(-U/kT), \tag{1.71}$$

unde $U$ reprezintă variaţia de energie potenţială a particulelor $i$, atunci cînd concentraţia lor în elementul de volum $dv$ se schimbă de la valoarea de volum $n_i^v$ la $n_i$ sau travaliul ce trebuie efectuat împotriva forţelor electrice şi de altă natură ce se exercită între ioni, mediate în timp, pentru a produce modificarea de concentraţie $n_i^v \rightarrow n_i$. Fiind legat de media temporală a forţelor interionice, $U$ se mai numeşte şi potenţial al forţei medii. În absenţa forţelor de interacţiune ion-ion $U = 0$ şi $n_i = n_i^v$; dacă forţele sînt atractive $U < 0$ şi $n_i > n_i^v$, ceea ce denotă o acumulare locală a ionilor, în exces faţă de densitatea lor de volum. Dimpotrivă, dacă forţele ion-ion sînt repulsive $U > 0$ şi corespunzător $n_i < n_i^v$.

Într-o primă aproximaţie, teoria neglijează forţele de interacţiune de bătaie scurtă cum ar fi forţele dispersive şi ia în considerare numai pe cele coulombiene derivînd dintr-un potenţial în $r^{-1}$. În cadrul acestei aproximaţii, $U$ devine energia potenţială coulombiană a ionului de sarcină $z_i e_0$, în cîmpul de potenţial $\psi_r$:

$$U = z_i e_0 \psi_r \tag{1.72}$$

iar legea de distribuţie a lui Boltzmann ia forma:

$$n_i = n_i^v exp(-z_i e_0 \psi_r/kT). \tag{1.73}$$

Introducînd în ecuaţia (1.70) densitatea $n_i$ exprimată de ecuaţia (1.73) densitatea excesului de sarcină $\rho_r$ devine:

$$\rho_r = \sum_i^v n_i z_i e_0 \, exp(-z_i e_0 \psi_r/kT). \quad (1.74)$$

Analiza modelului continuă pentru condiţii în care potenţialul electrostatic $\psi_r$ este mic, astfel ca să fie satisfăcute inegalităţile:

$$z_i e_0 \psi_r \ll kT \quad \text{sau} \quad \frac{z_i e_0 \psi_r}{kT} \ll 1. \quad (1.75)$$

În această presupunere exponenţiala din ecuaţia (1.74) se poate dezvolta în serie Taylor:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2} x^2 \ldots \quad (1.76)$$

unde $x = z_i e_0 \psi_r/kT$. Neglijînd termenii de ordin superior ai seriei, ecuaţia (1.74) ia forma:

$$\rho_r = \sum_i^v n_i z_i e_0 (1 - z_i e_0 \psi_r/kT), \quad (1.77)$$

sau

$$\rho_r = \sum_i n_i^v z_i e_0 - \sum_i (n_i^v z_i^2 e_0^2 \psi_r/kT). \quad (1.77a)$$

Termenul întîi al membrului drept este nul, deoarece exprimă sarcina totală din soluţia de electrolit, care este electric neutră; densitatea excesului local de sarcină se anulează din cauza faptului că sarcina excedentară pozitivă din preajma unui ion negativ este compensată de excesul de sarcină negativă din jurul unui ion central pozitiv. Deci:

$$\sum_i n_i^v z_i e_0 = 0, \quad (1.78)$$

de unde:

$$\rho_r = -\sum_i (n_i^v z_i^2 e_0^2 \psi_r/kT). \quad (1.79)$$

Ecuaţia (1.79) exprimă, ca şi ecuaţia lui Poisson (1.69) densitatea de sarcină în elementul de volum $dv$ situat la distanţa $r$ de ionul central. Dacă în (1.69) $\rho_r$ se exprimă explicit şi se compară cu ecuaţia (1.79), se obţine egalitatea:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \left( \frac{4\pi}{DkT} \sum_i n_i^v z_i^2 e_0^2 \right) \psi_r, \quad (1.80)$$

cunoscută şi sub numele de expresia Poisson-Boltzmann liniarizată, notînd cu $\chi^2$ valoarea parantezei din membrul drept, mai avem:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \chi^2 \psi_r. \quad (1.81)$$

Etapa următoare constă în rezolvarea ecuației diferențiale (1.81). Introducînd noua variabilă $y$, definită prin relația:

$$\psi_r = \frac{y}{r}, \tag{1.82}$$

derivata potențialului în raport cu distanța devine:

$$\frac{d\psi_r}{dr} = \frac{d}{dr}\frac{y}{r} = -\frac{y}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{dy}{dr}. \tag{1.83}$$

Introducerea ei în ecuația (1.81) conduce la:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_r}{dr}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-y + r\frac{dy}{dr}\right) = \frac{1}{r^2}\left(-\frac{dy}{dr} + r\frac{d^2y}{dr^2} + \frac{dy}{dr}\right) = \frac{1}{r}\frac{d^2y}{dr^2} \tag{1.84}$$

iar ecuația diferențială (1.81) ia forma:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2y}{dr^2} = \chi^2\frac{y}{r} \tag{1.85}$$

sau

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \chi^2 y. \tag{1.86}$$

Soluția generală a ecuației diferențiale (1.86) și deci a ecuației P o i s s o n-B o l t z m a n n liniarizate, este de forma:

$$y = Ae^{-\chi r} + Be^{\chi r}, \tag{1.87}$$

unde $A$ și $B$ sînt constante ce urmează să se determine. Ținînd seamă de ecuația (1.82), se mai poate scrie:

$$\psi_r = A\frac{exp(-\chi r)}{r} + B\frac{exp(\chi r)}{r}, \tag{1.88}$$

constanta $B$ se determină din condiția limită $\psi_r \to 0$ atunci cînd $r \to \infty$. Se observă că ea este satisfăcută pentru $B = 0$, deoarece orice valoare finită a lui $B$ ar conduce la $\psi_r \to \infty$ atunci cînd $r \to \infty$, ceea ce este lipsit de sens fizic pentru modelul propus. Rămîne deci:

$$\psi_r = A\frac{exp(-\chi r)}{r}. \tag{1.89}$$

La determinarea constantei de integrare $A$ se vor face următoarele presupuneri suplimentare: soluția de electrolit este atît de diluată și în consecință ionii atît de depărtați unul de celălalt încît în medie, între ei, se manifestă un cîmp interionic neglijabil (*1*); ionul central este asimilat cu o sarcină electrică punctiformă și avînd deci o rază neglijabilă față de orice distanță luată în discuție (*2*). Pe baza acestor presupuneri potențialul $\psi_r$ în preajma ionului central se poate confunda cu potențialul ionului și exprima prin egalitatea:

$$\psi_r = \psi_I = \frac{z_i e_0}{Dr}. \tag{1.90}$$

În soluţia de diluţie infinită $n_i^v \to 0$, ceea ce atrage şi tendinţa $\chi \to 0$ (v. ec. 1.80 şi 1.81) şi implicit tendinţa spre unitate a exponenţialei din ecuaţia (1.89): $exp\ (-\chi r) \to 1$. Prin urmare:

$$\psi_r = \frac{A}{r}\,. \qquad (1.91)$$

Compararea ultimelor două egalităţi conduce la următoarea valoare a constantei $A$:

$$A = \frac{z_i e_0}{D} \qquad (1.92)$$

şi la expresia finală a soluţiei pentru ecuaţia liniarizată Poisson-Boltzmann:

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{D}\,\frac{exp(-\chi r)}{r}\,. \qquad (1.93)$$

Egalitatea (1.93) exprimă variaţia potenţialului electrostatic cu distanţa de la ionul ales ca referinţă.

Compararea ecuaţiei lui Poisson (1.69) cu ecuaţia (1.81) conduce la egalitatea:

$$\rho_r = -\frac{D}{4\pi}\chi^2\psi_r \qquad (1.94)$$

ce reprezintă o relaţie liniară între $\rho_r$ şi $\psi_r$. Folosind pentru exprimarea acestuia din urmă ecuaţia (1.93), mai avem:

$$\rho_r = -\frac{z_i e_0}{4\pi}\chi^2\,\frac{exp(-\chi r)}{r}\,, \qquad (1.95)$$

ecuaţie ce leagă sub o formă exponenţială distribuţia spaţială a densităţii de sarcină $\rho_r$ de distanţa $r$ de la ionul central (fig. 1.23). Cunoscînd densitatea de sarcină, este posibilă evaluarea sarcinii totale excedentare din norul ionic. Să considerăm pentru aceasta stratul sferic de grosime $dr$

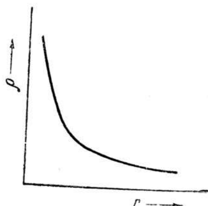


Fig. 1.23. Variaţia densităţii de sarcină în funcţie de distanţa de la ionul central.

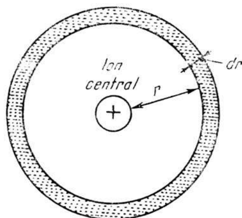


Fig. 1.24. Stratul sferic de grosime $dr$ situat la distanţa $r$ de ionul central.

situat la distanţa $r$ de ionul central (fig. 1.24). Sarcina elementară $dq$ din acest strat subţire, este:

$$dq = \rho_r 4\pi r^2 dr. \tag{1.96}$$

Sarcina totală $q$ se obţine prin integrarea sarcinii din volumul definit de valoarea $r$ minimă ($r = 0$), de unde norul ionic începe să se formeze, pînă la valoarea lui $r$ corespunzătoare marginii norului ionic ($r = \infty$, deoarece norul ionic descreşte exponenţial către volumul soluţiei şi se anulează numai la o distanţă $\infty$ de ionul central). Deci:

$$q = \int_0^\infty \rho_r 4\pi r^2 dr. \tag{1.97}$$

Substituind valoarea lui $\rho_r$ din ecuaţia (1.95), mai avem:

$$q = -\int_0^\infty \frac{z_i e_0}{4\pi} \chi^2 \frac{exp(-\chi r)}{r} 4\pi r^2 dr, \tag{1.98}$$

sau

$$q = -z_i e_0 \int_0^\infty e^{-\chi r}(\chi r) d(\chi r). \tag{1.98a}$$

Integrarea prin părţi duce la rezultatul:

$$q_{nor} = -z_i e_0. \tag{1.99}$$

Deci ionul central avînd sarcina $+z_i e_0$ este înconjurat de un nor în care sarcina totală este $-z_i e_0$, ceea ce confirmă starea de electroneutralitate a soluţiei de electrolit; un ion dat, împreună cu norul său ionic are o sarcină netă nulă.

Valoarea maximă a sarcinii în norul ionic se poate afla prin anularea derivatei $dq/dr$. Să revenim la ecuaţiile (1.95) şi (1.96), folosind-o pe cea dintîi pentru exprimarea lui $\rho_r$:

$$dq = -z_i e_0 e^{-\chi r} \chi^2 r dr \tag{1.100}$$

şi să exprimăm derivata lui $q$ în funcţie de $r$ şi s-o anulăm:

$$\frac{dq}{dr} = -z_i e_0 \chi^2 e^{-\chi r} r = 0 \tag{1.101}$$

sau

$$-z_i e_0 \chi^2 \frac{d}{dr}(e^{-\chi r} r) = 0. \tag{1.102}$$

Făcînd derivarea în raport cu $r$, avem:

$$-z_i e_0 \chi^2 (e^{-\chi r} - r\chi e^{-\chi r}) = 0. \tag{1.103}$$

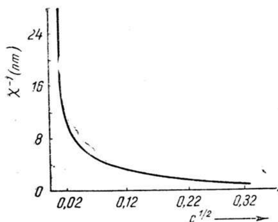



Fig. 1.25. Variația grosimii norului ionic cu concentrația.

dar întrucît produsul $z_i e_0 \chi^2$ este finit, rezultă că paranteza e nulă:

$$e^{-\chi r} = r\chi e^{-\chi r} \tag{1.104}$$

și că prin urmare

$$r = \chi^{-1}. \tag{1.105}$$

Deci valoarea maximă a sarcinii este atinsă atunci cînd stratul sferic de grosime infinit mică d$r$, se va găsi la distanța $r = \chi^{-1}$ de la ionul de referință. Prin aceasta parametrul $\chi$ primește un sens fizic bine definit: el este egal cu reciproca razei norului ionic ce înconjoară ionul central. De altfel, analiza dimensională a relației de definiție a lui $\chi$:

$$\chi = \left[\frac{4\pi}{DkT} \sum_i n_i^v z_i^2 e_0^2\right]^1, \tag{1.106}$$

(v. ec. 1.80 și 1.81) sau inversa acesteia:

$$\chi^{-1} = \left[\frac{DkT}{4\pi} \frac{1}{\sum_i n_i^v z_i^2 e_0^2}\right]^{1/2}, \tag{1.107}$$

conduce la aceeași concluzie. În figura 1.25 s-a reprezentat variația razei norului ($\chi^{-1}$) în funcție de concentrația electrolitului; se remarcă extinderea norului pe măsură ce concentrația se micșorează. Tabelul 1.20 cuprinde razele atmosferelor ionice la diverse concentrații, pentru săruri de diferite tipuri, la 25°C.

*Tabelul 1.20*

**Grosimea norului ionic (nm) la diverse tipuri de săruri și concentrații; la 25°C**

| $c$ (moli/l) | tipul de sare | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1:1 | 1:2 | 2:2 | 1:3 |
| $10^{-4}$ | 30,4 | 17,6 | 15,2 | 12,4 |
| $10^{-3}$ | 9,6 | 5,55 | 4,81 | 3,94 |
| $10^{-2}$ | 3,04 | 1,76 | 1,52 | 1,24 |
| $10^{-1}$ | 0,96 | 0,55 | 0,48 | 0,39 |

Pentru a calcula contribuția norului ionic la fixarea potențialului $\psi_r$, la distanța $r$, se poate aplica legea suprapunerii potențialelor, în virtutea căreia putem scrie:

$$\psi_r = \psi_I + \psi_n, \tag{1.108}$$

iar

$$\psi_n = \psi_r - \psi_I. \tag{1.108 a}$$

Înlocuind $\psi_I$ cu valoarea sa din ecuația (1.90) și pe $\psi_r$ din teoria lui Debye și Hückel (ec. 1.93), se obține:

$$\psi_n = \frac{z_i e_0}{D} \frac{e^{-\chi r}}{r} - \frac{z_i e_0}{Dr} = \frac{z_i e_0}{Dr}(e^{-\chi r} - 1). \tag{1.109}$$

În soluții destul de diluate $\Sigma n_i^v z_i^2 e_0^2$, cu care e proporțională $\chi$, este îndeajuns de mică pentru ca $\chi r \ll 1$ și exponențiala $e^{-\chi r}$ să se poată liniariza prin dezvoltare în serie. Limitîndu-ne la primii doi termeni, obținem:

$$e^{-\chi r} = 1 - \chi r. \tag{1.110}$$

Rezultă că, pe baza acestei aproximații,

$$\psi_n = -\frac{z_i e_0}{D\chi^{-1}}. \tag{1.111}$$

Introducînd ecuația (1.111) și (1.90) în ecuația (1.108), se ajunge la:

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{Dr} - \frac{z_i e_0}{D\chi^{-1}}. \tag{1.112}$$

Termenul al doilea fiind pozitiv și scăzîndu-se din valoarea termenului întîi din membrul drept, reduce potențialul total la o valoare mai mică decît cea care ar corespunde ionului central în absența norului. Constatarea se găsește în acord cu modelul, deoarece avînd sarcină opusă ionului central, norul trebuie să micșoreze potențialul determinat de ion.

Din egalitatea (1.111) rezultă că $\psi_n$ are o valoare independentă de $r$ și corespunzătoare unei sarcină unice egale dar de semn opus sarcinii ionului central, situate la distanța $\chi^{-1}$ de ionul central.

Rămîne acum să identificăm natura potențialului $\psi$ din ecuația (1.68), pentru a exprima variația de potențial chimic $\Delta_{i,I}\mu$ ce se asociază cu interacțiunea ion-ion din soluția de electrolit. Reamintim că în absența unor interacțiuni cauzate, de exemplu, de forțe coulombiene, agitația termică ar distribui ionii în soluție astfel încît $\rho_r$ ar fi nul și atmosfera ionică inexistentă. De aceea se poate afirma că modelul simplu al norului ionic a repurtat nu numai succes în descrierea distribuției ionilor, dar a oferit și calea de calcul a potențialului electrostatic $\psi_n$ de la suprafața ionului central, datorat interacțiunilor dintre acesta și ionii înconjurători. Prin urmare $\psi = \psi_n$ și ecuația (1.68) devine:

$$\Delta_{i,I}\mu = -\frac{\mathfrak{N}}{2} \frac{(z_i e_0)^2}{D\chi^{-1}}. \tag{1.113}$$

Ajunși la punctul final al teoriei lui Debye și Hückel și posedînd calea teoretică de calcul a interacțiunii ion-ion, nu ne rămîne decît să încercăm confruntarea teoriei cu datele experienței.

### 1.2.3 CONFRUNTAREA TEORIEI LUI DEBYE ŞI HÜCKEL CU EXPERIENŢA. CALCULUL FACTORULUI DE ACTIVITATE

Soluţiile de electroliţi se deosebesc de soluţiile de neelectroliţi prin prezenţa unor forţe de interacţiune de bătaie lungă, avînd natură electrostatică. Acestea sînt absente în soluţiile de neelectroliţi, în care se manifestă numai interacţiuni de tip dipol-dipol şi dispersive, avînd o rază de acţiune mult mai redusă decît interacţiunile coulombiene. De aceea, dacă pentru soluţiile diluate de neelectrolit potenţialul chimic $\mu_i$ este exprimat corect de egalitatea:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \tag{1.114}$$

unde $\mu_i^0$ este potenţialul chimic standard iar $x_i$ fracţia molară a speciei $i$, în soluţiile de electroliţi ea nu mai este valabilă. Adoptînd criteriul respectării sau nerespectării ecuaţiei (1.114), încă înainte de apariţia teoriei lui Debye şi Hückel, s-au pus bazele unui mod empiric de clasificare a soluţiilor în ideale şi respectiv neideale. Pentru a face aplicabilă egalitatea (1.114) şi în cazul soluţiilor neideale de electroliţi, Lewis propune introducerea unui factor corectiv al concentraţiei, $f_{x,i}$, numit factor de activitate:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i f_{x,i}. \tag{1.115}$$

Produsul $x_i f_{x,i}$, concentraţia efectivă a speciei $i$, a primit numele de activitate (raţională):

$$a_i = x_i f_{x,i}. \tag{1.116}$$

Evident, în soluţii ideale

$$a_i = x_i, \text{ deoarece } f_{x,i} = 1. \tag{1.117}$$

Ecuaţia (1.115) se mai poate scrie şi sub forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_{x,i}, \tag{1.115 a}$$

scoţînd astfel în evidenţă interacţiunile ion-ion care se manifestă în soluţia de electrolit. Comparînd între ele ecuaţiile (1.114) şi (1.115*a*), se observă că termenul $RT \ln f_{x,i}$ constituie o măsură a interacţiunilor coulombiene (ion-ion), care fac să difere soluţiile de electrolit (neideale) de soluţiile de neelectrolit considerate ideale. Se poate deci scrie:

$$\Delta_{i,I}\mu = \mu_{sol.\,electrolit} - \mu_{sol.\,neelectrolit} = RT \ln f_{x,i}. \tag{1.118}$$

Dacă se consideră egalităţile (1.118) şi (1.113) se obţine:

$$RT \ln f_{x,i} = \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2D\chi^{-1}}, \tag{1.119}$$

care permite calcularea factorului de activitate raţională cu ajutorul teoriei Debye şi Hückel.

Se știe că exprimarea concentrației se poate face alegînd și alte unități de măsură decît fracția molară, de exemplu molaritatea sau molalitatea. În mod corespunzător, potențialele chimice ale soluțiilor ideale vor avea forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \tag{1.120}$$

și

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i, \tag{1.121}$$

iar potențialele chimice ale soluțiilor neideale (reale) vor fi:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i f_{c,i} \tag{1.222}$$

și

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i f_{m,i}, \tag{1.123}$$

unde $f_{c,i}$ și $f_{m,i}$ sînt factori de activitate practici, produsul $c_i f_{c,i}$ numindu-se activitate practică (sau electrochimică). În soluții diluate, valorile numerice ale factorilor de activitate $f_{x,i}$, $f_{c,i}$ sau $f_{m,i}$ sînt aproape identice.

Trebuie să se menționeze că, în mod asemănător cu interacțiunea ion-solvent, separarea efectelor individuale, datorate ionilor de un semn, nu este posibilă, experimental măsurîndu-se un efect global, $\Delta_{i,I}\mu$ (observat la adaosul de sare—electric neutră) raportat la un mol de sare. Altfel, s-ar manifesta și efectul (posibil imaginar, dar practic indezirabil) datorat travaliului electric al interacțiunii dintre specia izolată și soluția încărcată electric.

De exemplu, adăugînd soluției NaCl, împreună cu ionii $Na^+$ se introduc și ioni $Cl^-$, în concentrație echivalentă. Aceasta ne duce la concluzia că variația de entalpie liberă $\Delta_{i,I}\mu$ conține, inseparabile, contribuțiile ambelor sorturi de ioni: și $Na^+$, și $Cl^-$. Nefiind posibilă adăugarea separată a ionilor și fiind măsurat de variația de potențial chimic $\Delta_{i,I}\mu$ care este un efect global, factorul de activitate $f_{x,i}$ se va referi la electrolit, în ansamblul său și nu la o specie ionică oarecare. Se va face și aici distincție între factorul de activitate al sării ($f_{\pm}$), singurul accesibil experimental și factorii de activitate ai ionilor individuali ($f_-$, $f_+$) accesibili doar prin calcul teoretic.

Să considerăm un electrolit de tip 1:1 (mono-monovalent), cum ar fi CsCl dizolvat în apă și să exprimăm potențialele chimice ale ionilor $Cs^+$ și $Cl^-$ din soluția de electrolit:

$$\mu_{Cs^+} = \mu_{Cs^+}^0 + RT \ln x_{Cs^+} + RT \ln f_{x,Cs^+} \tag{1.124}$$

și

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln x_{Cl^-} + RT \ln f_{x,Cl^-} \tag{1.125}$$

Făcînd suma $\mu_{Cs^+} + \mu_{Cl^-}$ se obține variația de entalpie liberă a sistemului, la adaosul a 2 moli de ioni, conținuți în molul de CsCl electric neutră. Dacă vrem să exprimăm doar contribuția medie raportată la 1 mol de

ioni ($Cs^+$ sau $Cl^-$) va trebui să împărţim la 2 suma celor două potenţiale chimice.

$$\frac{\mu_{Cs^+} + \mu_{Cl^-}}{2} = \frac{\mu^0_{Cs^+} + \mu^0_{Cl^-}}{2} + RT\ln\left(x_{Cs^+} x_{Cl^-}\right)^{1/2} + RT\ln\left(f_{x,Cs^+} f_{x,Cl^-}\right)^{1/2} \tag{1.126}$$

În ecuaţia (1.126) se pot defini o serie de mărimi medii: $\mu_\pm$, $\mu^0_\pm$, $x_\pm$ şi $f_{x,\pm}$. Primele două sînt medii aritmetice, deoarece contribuţiile potenţialelor chimice la valoarea entalpiei libere sînt aditive, iar ultimele două sînt medii geometrice, deoarece efectele fracţiilor molare şi ale factorilor de activitate la fixarea entalpiei libere sînt multiplicative. Rezultă că, raportată la molul de ioni, contribuţia medie este de forma:

$$\mu_\pm = \mu^0_\pm + RT\ln x_\pm + RT\ln f_\pm. \tag{1.127}$$

Deoarece la genul de electrolit ales molul de ion $Cl^-$ şi $Cs^+$ rezultă prin dizolvarea unei jumătăţi de mol de sare, se poate scrie că

$$\mu_\pm = \frac{1}{2}\,\mu_{CsCl}, \tag{1.128}$$

unde $\mu_{CsCl}$ este variaţia de entalpie liberă la dizolvarea unui mol de CsCl mărime măsurabilă experimental. Prin urmare:

$$\frac{1}{2}\,\mu_{CsCl} = \mu_\pm = \mu^0_\pm + RT\ln x_\pm + RT\ln f_{x,\pm}. \tag{1.129}$$

În concluzie, $f_\pm$ este o mărime ce se poate determina experimental. Contribuţiile individuale $f_+$ şi $f_-$ se pot corela teoretic cu valoarea medie $f_\pm$, folosind modelul lui D e b y e şi H ü c k e l şi compararea mărimilor experimentale cu rezultatele calculelor constituie o verificare a modelului. Pentru aceasta să revenim la relaţia de definiţie a lui $f_\pm$ (nespecificînd unitatea folosită la exprimarea concentraţiei):

$$f_\pm = (f_+ f_-)^{1/2} \tag{1.130}$$

şi să o extindem la cazul general al unui electrolit care se disociază în $\nu_+$ ioni pozitivi avînd valenţa $z_+$ şi $\nu_-$ anioni de valenţă $z_-$. Se poate arăta că în acest caz,

$$f_\pm = \left(f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \tag{1.131}$$

unde $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Logaritmînd ecuaţia (1.131), se obţine:

$$\ln f_\pm = \frac{1}{\nu}\,(\nu_+ \ln f_+ + \nu_- \ln f_-). \tag{1.132}$$

Folosind rezultatul teoriei lui D e b y e şi H ü c k e l, exprimat prin egalitatea (1.119) şi ecuaţia (1.132) avem:

$$\ln f_\pm = -\frac{1}{\nu}\left[\frac{\mathcal{N} e_0^2}{2DRT}\,\chi(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)\right]. \tag{1.133}$$

În virtutea electroneutralității soluției, $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$, ceea ce conduce la:

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = \nu_+ z_+ z_- + \nu_- z_+ z_- = z_+ z_-(\nu_+ + \nu_-) = z_+ z_- \nu. \qquad (1.134)$$

Introducînd ecuația (1.134) în (1.133), se obține:

$$\ln f_\pm = -\frac{\mathcal{N}(z_+ z_-)e_0^2}{2DRT}\chi. \qquad (1.135)$$

Înainte de a înlocui pe $\chi$ cu valoarea sa din ecuația (1.106) să introducem ca unitate concentrația molară $c_i$; aceasta din urmă se poate corela cu densitatea moleculară de volum $n_i^v$ prin egalitatea:

$$n_i^v = \frac{c_i \mathcal{N}}{1\,000}. \qquad (1.136)$$

Rezultă că suma din ecuația (1.106) devine:

$$\sum n_i^v z_i^2 e_0^2 = \frac{\mathcal{N} e_0^2}{1\,000} \sum c_i z_i^2. \qquad (1.137)$$

Încă înainte de apariția teoriei lui Debye și Hückel, semisuma $\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$ fusese introdusă empiric de către Lewis pentru exprimarea sarcinii dintr-o soluție de electrolit și numită forță ionică ($j$):

$$j = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2. \qquad (1.138)$$

Combinînd (1.106), (1.137) și (1.138), $\chi$ devine:

$$\chi = \left(\frac{8\pi e_0^2}{1\,000\, DkT}\right)^{1/2} j^{1/2}. \qquad (1.139)$$

sau și

$$\chi = Bj^{1/2}. \qquad (1.140)$$

Dacă se notează

$$B = \left(\frac{8\pi e_0^2}{1\,000\, DkT}\right). \qquad (1.141)$$

Pe baza ecuației (1.140) ecuația (1.135) devine:

$$\ln f_\pm = -\frac{\mathcal{N} z_+ z_- e_0^2}{2DRT} Bj^{1/2} \qquad (1.142)$$

sau, după conversia la logaritmi zecimali:

$$\lg f_\pm = -\frac{1}{2{,}303}\frac{\mathcal{N} e_0^2}{2DRT} Bz_+ z_- j^{1/2}. \qquad (1.143)$$

Pentru o exprimare mai lapidară, se mai introduce și constante $A$, definită de relația:

$$A = \frac{1}{2{,}303}\frac{\mathcal{N} e_0^2}{2DRT} B, \qquad (1.144)$$

cînd ecuaţia (1.143) ia forma finală:

$$\log f_{\pm} = -Az_{+}z_{-}j^{1/2}. \tag{1.145}$$

În cazul particular al unui electrolit mono-monovalent $z_{+} = z_{-} = 1$, iar $j = c$ şi logaritmul factorului de activitate mediu este:

$$\lg f_{\pm} = -Ac^{1/2}. \tag{1.146}$$

În tabelul 1.21 sînt cuprinse valorile constantelor B şi A, referitoare la apă şi la diverse temperaturi.

*Tabelul 1.21*

**Valorile constantelor $A$ şi $B$, pentru apă, la diverse temperaturi**

| $t$(°C) | $10^{-8}B$ | $A$ |
|---|---|---|
| 0 | 0,3248 | 0,4918 |
| 10 | 0,3264 | 0,4989 |
| 20 | 0,3282 | 0,5070 |
| 25 | 0,3291 | 0,5115 |
| 30 | 0,3301 | 0,5161 |
| 40 | 0,3323 | 0,5262 |
| 50 | 0,3346 | 0,5373 |
| 60 | 0,3371 | 0,5494 |
| 80 | 0,3426 | 0,5767 |
| 100 | 0,3488 | 0,6086 |

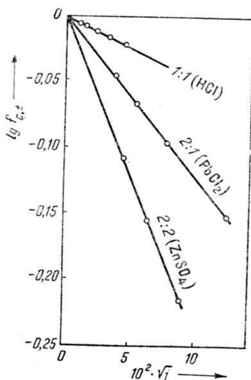



Fig. 1.26. Logaritmul factorului de activitate experimental variază liniar cu $j^{1/2}$ şi se grupează după tipul electrolitului.

Conform egalităţii (1.145), logaritmul factorului de activitate descreşte liniar cu rădăcina patrată a forţei ionice; dacă electrolitul este 1 : 1 valent, cu $c^{1/2}$. Coeficientul unghiular al dreptei $\log f_{\pm} - j^{1/2}$ se poate calcula din date fizice fundamentale (constanta $A$) şi produsul $z_{+}\ z_{-}$; el nu depinde de electrolit ci de tipul de valenţe al acestuia (1 :1, 1 : 2, 2 : 2 etc. v. fig. 1.26). La limita diluţiei infinite, unde $c$ sau $j \rightarrow 0$, $\lg f_{\pm} \rightarrow 0$ şi deci $f_{\pm} \rightarrow 1$, fiind satisfăcută condiţia care cere ca proprietăţile soluţiilor de electroliţi extrem de diluate să coincidă cu acelea ale soluţiilor de neelectroliţi. În tabelul 1.22 sînt date valori experimentale ale factorilor de activitate aparţinînd la 3 tipuri diferite de electrolit. Se constată un acord excelent între experienţă şi teoria lui D e b y e şi H ü c k e l, în domeniul limită al concentraţiilor mici, fapt nu lipsit de valoare, dacă se iau în considerare simplitatea modelului şi complexitatea reală a interacţiunilor în joc. De aceea teoria lui D e b y e şi H ü c k e l este considerată ca

**Valori experimentale ale factorului de activitate pentru diverşi electroliţi la cîteva concentraţii**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Electrolit 1 :1 (HCL) | | | | | |
| molalitate | $1\cdot10^{-4}$ | $2\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $2\cdot10^{-3}$ |
| $f_{m,\pm}$ | 0,9891 | 0,9842 | 0,9752 | 0,9656 | 0,9521 |
| 2. Electrolit: 2 :1 ($CaCl_2$) | | | | | |
| molaritate | $1,8\cdot10^{-3}$ | $6,1\cdot10^{-3}$ | $9,5\cdot10^{-3}$ | | |
| $f_{c,\pm}$ | 0,8588 | 0,7745 | 0,7361 | | |
| 3. Electrolit 2 :2 ($CdSO_4$) | | | | | |
| molalitate | $5\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $5\cdot10^{-3}$ | | |
| $f_{m,\pm}$ | 0,774 | 0,697 | 0,476 | | |

unul din cele mai remarcabile instrumente utilizabile la studiul soluţiilor de electroliţi (v. fig. 1.27 şi tabelul 1.23).

Tabelul 1.23

**Compararea coeficienţilor unghiulari (tgθ) experimentali şi teoretici (Debye şi Hückel) la curbe lg $f_\pm - \sqrt{j}$ în amestec de $H_2O + CH_3OH$, la 25°C**

| | $x_{H_2O}$ în solvent | $D$ | tg θ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | experimental | calculat |
| 1. Electrolit 1 :1 | | | | |
| (Tetranitrodiamino cobaltiat | 1,00 | 78,8 | 0,50 | 0,50 |
| de potasiu) | 0,80 | 54,0 | 0,89 | 0,89 |
| 2. Electrolit 1 :2 | | | | |
| (Sulfat de potasiu) | 1,00 | 78,8 | 1,10 | 1,08 |
| | 0,80 | 54,0 | 1,74 | 1,76 |
| 3. Electrolit 3 :1 | | | | |
| (Luteo iodat) | 1,00 | 78,8 | 1,52 | 1,51 |

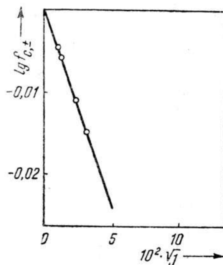



Fig. 1.27. Compararea valorilor experimentale (punctele din diagramă) cu dreapta teoretică la variaţia lg $f_\pm$ în funcţie de $\sqrt{j}$.

## 1.2.4.1 Parametrul dimensional a

Deoarece un model simplu cum este cel folosit în teoria lui Debye și Hückel rămîne o schematizare a realității, o reflectare trunchiată a complexelor interacțiuni reale, rezultă că el nu va fi niciodată capabil să furnizeze valori în perfect acord cu experiența ; în mod fatal, concordanța va fi doar parțială, limitată în acest caz la domeniul soluțiilor diluate ; în soluții de concentrație mijlocie și mare, teoria este falimentară (v. fig. 1.28 și tab. 1.24). Ba mai mult, în acest domeniu factorul de activitate depinde nu numai de tipul de valențe ci și de compoziția electrolitului (fig. 1.29). Legea limită a lui Debye și Hückel apare ca o tangentă la curba $\lg f_{\pm} - \sqrt{j}$ în domeniul unor valori ale lui $c \leqslant 0{,}01$, pentru electroliții 1 : 1. Este deci evident că teoria trebuie perfecționată pentru concentrații mijlocii și mari. În vederea acestui scop, vor trebui reconsiderate aproximațiile făcute în cadrul teoriei.

*Tabelul 1.24*

**Compararea valorilor experimentale și teoretice ale lui $\lg f_{\pm}$ la NaCl (25 °C)**

| Molalitate | $-\lg f_{m,\pm}$ experimental | $-\lg f_{m,\pm}$ calculat |
|---|---|---|
| $1\cdot10^{-3}$ | 0,0155 | 0,0162 |
| $2\cdot10^{-3}$ | 0,0214 | 0,0229 |
| $5\cdot10^{-3}$ | 0,0327 | 0,0361 |
| $1\cdot10^{-2}$ | 0,0446 | 0,0510 |
| $2\cdot10^{-2}$ | 0,0599 | 0,0722 |

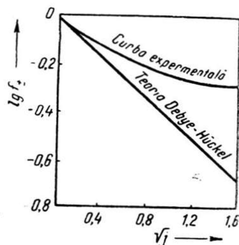



Fig. 1.28. Variația lui $\lg f_{\pm}$ în funcție de $\sqrt{j}$ este liniară pentru valori experimentale numai la concentrații foarte mici.

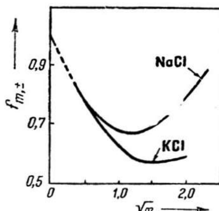



Fig. 1.29. Variația coeficienților de activitate $\sqrt{m}$ pentru săruri de tipul 1 :1, la concentrații mari.

Fie de exemplu aproximaţia făcută în legătură cu neglijarea dimensiunilor proprii ale ionului (ion = sarcină punctiformă). Compararea variaţiei lui $\chi^{-1}$ cu concentraţia pentru un electrolit 1 :1 (v. tab. 1.25), ne demonstrează că raza norului este de aproximativ 100 de ori mai mare decît raza ionului ($\sim$0,1 nm) în soluţie $10^{-3}$ $N$ şi numai de circa 10 ori mai mare în soluţie $10^{-1}N$. Prin urmare, cu cît soluţia este mai concentrată, cu atît neglijarea dimensiunilor ionilor apare mai puţin justificată. Dacă se ia în considerare dimensiunea proprie a ionului central, trebuie modificată limita de integrare inferioară din ecuaţia (1.97), de la zero la o valoare finită, pe care s-o notăm cu **a** (parametrul dimensional al ionului). Se arată că în acest caz, expresia potenţialului $\psi_r$ devine:

*Tabelul 1.25*

**Variaţia grosimii norului ionic ($\chi^{-1}$) în funcţie de concentraţia electrolitului**

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\chi^{-1}$ (nm) | 10 | 3 | 1 |
| concentraţia (N) | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-1}$ |

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{D} \frac{e^{\chi \mathbf{a}}}{1 + \chi \mathbf{a}} \frac{e^{-\chi r}}{r}, \tag{1.147}$$

iar expresia logaritmului factorului de activitate mediu:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A\, z_+ z_- \sqrt{j}}{1 + \chi \mathbf{a}} \tag{1.148}$$

sau, ţinînd seama de ecuaţia (1.140), se mai poate scrie:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A z_+ z_- \sqrt{j}}{1 + B \mathbf{a} \sqrt{j}}. \tag{1.149}$$

Dacă se compară ecuaţiile (1.145) cu (1.148) se observă că ultima diferă prin suma $1 + \chi \mathbf{a}$ de la numitor. Să aplicăm aşa numitul principiu al corespondenţei şi să vedem dacă varianta mai generală (adică aceea care ia în considerare dimensiunea proprie a ionului) se reduce la varianta aproximativă, în condiţiile de aplicabilitate a celei din urmă.

Transcriind ecuaţia (1.148) sub forma:

$$\lg f_{\pm} = -A (z_+ z_-) \sqrt{j} \frac{1}{1 + \dfrac{\mathbf{a}}{\chi^{-1}}} \tag{1.148 a}$$

şi considerînd soluţii din ce în ce mai diluate, cînd raza $\chi^{-1}$ a norului devine din ce în ce mai mare în comparaţie cu **a**, se vede că $\mathbf{a}/\chi^{-1}$ descreşte simultan în aşa măsură încît devine neglijabil faţă de unitate: $\mathbf{a}/\chi^{-1} \ll 1$. Atunci, evident,

$$\frac{1}{1 + \dfrac{\mathbf{a}}{\chi^{-1}}} \approx 1 \tag{1.150}$$

şi ecuaţiile (1.145) şi (1.148) se confundă, iar principiul corespondenţei este satisfăcut.

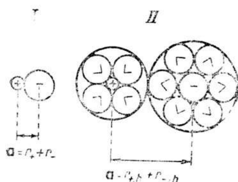



Fig. 1.30. Parametrul dimensional **a** este cuprins între suma razelor cristalografice (*I*) și și suma razelor ionilor hidratați (*II*).

Dificultatea apare atunci cînd se cer introduse valori numerice pentru **a**. Figura 1.30 ne arată cele două limite între care este posibilă variația parametrului **a**: minimum suma razelor cristalografice și maximum suma razelor ionilor hidratați. Întrucît învelișurile de hidratare se pot distruge parțial în urma apropierii celor doi ioni hidratați, rezultă că **a** trebuie să ia valori cuprinse între cele două limite menționate. Deoarece calculul gradului de distrugere și deci de întrepătrundere a ionilor hidratați este practic o problemă extrem de dificilă, se preferă determinarea experimentală a parametrului dimensional, pe baza următorului procedeu: se consideră valabilă relația (1.149) la o concentrație dată, se egalează $\lg f_{\pm}$ cu valoarea obținută experimental la aceeași concentrație și se rezolvă ecuația, calculînd valoarea lui **a**. Rezultatul este satisfăcător dacă valoarea lui **a** astfel determinată reproduce valorile experimentale ale lui $f_{\pm}$ și la alte concentrații.

Valorile determinate experimental pentru **a** sînt rezonabile pentru o serie de electroliți, situîndu-se între 0,3 și 0,5 nm, adică tocmai între suma razelor cristalografice și suma razelor ionilor hidratați (tab. 1.26). Cu valoarea **a** = 0,40 nm, se calculează pentru NaCl factori de activitate ce sînt în foarte bun acord cu experiența în domeniul de concentrație cuprins între $1 \cdot 10^{-3}$ și $2 \cdot 10^{-2} m$ (tab. 1.27).

*Tabelul 1.26*

**Parametrul dimensional a al unor electroliți**

| **a**(nm) | Electrolitul |
|---|---|
| 0,45 | HCl |
| 0,52 | HBr |
| 0,43 | LiCl |
| 0,40 | NaCl |
| 0,36 | KCl |

*Tabelul 1.27*

**Valori experimentale și teoretice ale lui $f_{\pm}$ calculate cu a = 0,4 nm, la 25 °C $f_{\pm}$**

| Molalitate | experimental | calculat |
|---|---|---|
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,0155 | 0,0155 |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 0,0214 | 0,0216 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,0327 | 0,0330 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,0446 | 0,0451 |
| $2 \cdot 10^{-2}$ | 0,0599 | 0,0609 |

Deși capabil să realizeze acordul dintre experiență și teoria Debye — Hückel în domeniul concentrațiilor mijlocii și să exprime specificitatea compoziției sării în variația factorului de activitate cu concentrația, **a** rămîne un parametru a cărui introducere în modelul norului ionic are o pronunțată notă de artificialitate; în ultima analiză, **a** este o mărime ajustabilă experimental, spre deosebire de toate celelalte constante ce apar în teoria lui Debye și Hückel, calculate fără a recurge la experiență. Cea mai bună dovadă a faptului că **a** este o mărime ce trebuie

ajustată, constă în variabilitatea lui pe măsură ce concentrația crește, depășind zona valorilor mijlocii (fig. 1.31). Trebuie amintite, în sfîrșit, și valorile absurde ce se obțin tot în zona concentrațiilor mari, la unii electroliți (tab. 1.28).

În fața acestor fapte, se poate conchide că în domeniul concentrațiilor mari efectele ce se fac simțite în soluțiile de electroliți sînt mult mai complexe și, că, singură dimensiunea ionilor, nu poate fi făcută responsabilă pentru ele. Reținem totuși ca un rezultat pozitiv al modelului bazat pe dimensiuni finite ale ionilor, extinderea acordului cu experiența pînă la concentrații 0,1 *N*.

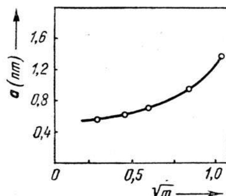



Fig. 1.31. Variația parametrului dimensional a, cu concentrația NaCl.

*Tabelul 1.28*

**Valori ale parametrului dimensional a, la concentrații mari**

| Molalitate | $a_{HCl}$ (nm) | $a_{LiCl}$ (nm) |
|---|---|---|
| 1 | 1,38 | |
| 1,4 | 2,45 | |
| 1,8 | 8,50 | |
| 2 | −41,12 | 4,13 |
| 2,5 | − 2,79 | −14,19 |
| 3,0 | − 1,48 | − 2,64 |

Înainte de a considera și alte încercări de perfecționare a modelului de interacțiuni ion-ion, să reamintim principalele caracteristici ale teoriei lui D e b y e și H ü c k e l:

— alegerea ca referință a unui ion (central), în jurul căruia ionii înconjurători se asimilează cu un nor ionic, de sarcină continuă (norul nu conține sarcini discontinue, discrete);

— toți ionii din soluție sînt liberi să contribuie la formarea norului de sarcină, fără ca în soluție să aibă loc împerecheri de ioni care să conducă la cupluri electric neutre;

— pentru interacțiunile ion-ion nu sînt esențiale decît forțele coulombiene de bătaie lungă, forțele de bătaie scurtă, necoulombiene, cum ar fi cele dispersive, de neglijează;

— soluția se consideră destul de diluată pentru ca liniarizarea ecuației lui B o l t z m a n n să fie valabilă și

— unicul rol rezervat apei este acela de mediu dielectric continuu.

### 1.2.4.2 Rolul solventului în interacţiunile ion-ion

S-a menţionat dezacordul dintre valorile experimentale ale factorilor de activitate şi cele calculate cu teoria lui D e b y e şi H ü c k e l în soluţii de concentraţie mijlocie şi mare (acordul se menţine în domeniul concentraţiilor $\leqslant 10^{-2}N$). Pe măsură ce concentraţia soluţiei creşte, factorul de activitate scade, dar, fapt cu totul curios, numai pînă la o valoare oarecare a concentraţiei, după care se înregistrează o creştere a lui (v. fig. 1.29), depăşind la un moment dat unitatea, valoare caracteristică pentru starea de referinţă, lipsită de interacţiune, din soluţiile infinit diluate. Dar lucrurile devin numai aparent anormale dacă se iau în considerare şi interacţiunile ion-solvent din soluţie. Într-adevăr din numărul total de molecule de apă din soluţie, cele care sînt fixate în sfera de hidratare a ionilor aflaţi deja în soluţie, nu vor putea participa la dizolvarea ionilor adăugaţi ulterior; pe măsură ce concentraţia electrolitului creşte, numărul efectiv de molecule de solvent, disponibil pentru dizolvare, scade. Paralel cu aceasta, se înregistrează creşterea anormală a factorului de activitate a electrolitului. Reamintim că factorul de activitate este parametrul care multiplică concentraţia ionică aparentă, simplă, transformînd-o în concentraţie efectivă, adică în activitate. Deoarece hidratarea ionilor reduce cantitatea de solvent liber, concentraţia efectivă (sau activitatea) se măreşte şi deci factorul de activitate trebuie să crească şi el, reflectînd împuţinarea moleculelor de apă disponibile pentru dizolvare.

Un calcul simplu va facilita înţelegerea lucrurilor. Să considerăm că moleculele din prima sferă de hidratare a ionilor sînt cele care nu mai pot participa la dizolvarea unor adaosuri ulteriorare de săruri. În cazul NaBr, acest număr este aproximativ 6 (cf. tab. 1.16). Dacă sarea se găseşte în concentraţie $1 \cdot 10^{-2}M$ numărul de moli de apă sustraşi din masa de solvent liber va fi de $6 \cdot 10^{-2}$, ceea ce nu reprezintă decît circa 1,1‰, dacă se raportează la 1 000 g de apă (1 000/18 = 55,55). Prezent în concentraţie 1 molală, NaBr imobilizează 6 moli de apă (circa 11% din numărul total de moli $H_2O$) rămînînd numai 49,55 moli de apă liberă. În sfîrşit, dacă soluţia de NaBr este 5 molală, se fixează 30 moli de apă, mai mult de jumătate din cei 55,55 moli luaţi în lucru la prepararea soluţiei. Pentru a exprima creşterea activităţii ionilor în ultima soluţie, ne aşteptăm ca factorul de activitate să înregistreze o creştere corespunzătoare, depăşind cu mult unitatea.

Efectele datorate solventului se pot evalua dacă se calculează travaliul care însoţeşte transferul moleculelor din zona liberă în cea de solvatare; însumîndu-l apoi cu travaliul ce însoţeşte construirea atmosferelor ionice, (după D e b y e şi H ü c k e l) se ajunge la o mai bună aproximare a factorului de activitate.

Cel dintîi travaliu este alcătuit din două contribuţii: travaliul $RT \ln c_1/c_2$ efectuat la modificarea de concentraţie a moleculelor de apă cauzată de adaosul ionilor şi un al doilea travaliu de acelaşi gen ($RT \ln c_1/c_2$), asociat cu schimbarea de concentraţie a ionilor existenţi în soluţie, cauzată de îndepărtarea apei pentru formarea învelişurilor de hidratare.

Cea dintîi contribuţie este uşor de calculat; considerînd că în apa pură, în care nu se manifestă nici o perturbare, activitatea este unitară, iar după

adaosul de electrolit ea se modifică la valoarea $a_{H_2O}$, travaliul ce însoţeşte modificarea activităţii va fi $RT$ ln $(a_{H_2O}/1)$ pentru 1 mol de apă. Pentru a cunoaşte schimbarea de activitate cauzată electrolitului prin modificarea de activitate a apei, travaliul trebuie normalizat la 1 mol de electrolit. Dacă se notează cu $n_h$ suma molilor de apă din prima sferă de hidratare a ambilor ioni (proveniţi de exemplu de la un electrolit de tip 1 : 1) şi cu $n$ numărul molilor de electrolit, variaţia de entalpie liberă asociată cu modificarea concentraţiei apei prin formarea învelişurilor de hidratare, va fi $-(n_h/n)\ RT \ln a_{H_2O}$ pentru 1 mol de electrolit.

La calcularea variaţiei de entalpie liberă ce însoţeşte modificarea de concentraţie a ionilor, consecinţă a îndepărtării unor molecule de solvent liber (efectiv), se presupune că soluţia manifestă proprietăţi ideale. Avantajul ce decurge din această presupunere este acela de a putea exprima variaţia de entalpie liberă corespunzătoare cu ajutorul concentraţiilor. Ea valorează $RT \ln x_f/x_i$, unde $x_f$ este fracţia molară a electrolitului în soluţie după transferul apei din stare liberă (de solvent efectiv) în cea de stare solvatată (coordinat în jurul ionilor), iar $x_i$ înainte de transferul apei din stare liberă în stare solvatată.

Înainte de transfer,

$$x_i = \frac{n}{n_{H_2O} + n}, \tag{1.151}$$

unde $n$ este numărul molilor de electrolit conţinut în $n_{H_2O}$ moli de apă, iar după transfer:

$$x_f = \frac{n}{n_{H_2O} - n_h + n}. \tag{1.152}$$

Rezultă că variaţia de entalpie liberă este:

$$RT \ln \frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n}. \tag{1.153}$$

Efectul global datorat solventului, pe care ne propusesem să-l calculăm este:

$$-\frac{n_h}{n} RT \ln a_{H_2O} + RT \ln \frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n}, \tag{1.154}$$

iar expresia îmbunătăţită a factorului de activitate devine:

$$RT \lg f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} - 2{,}303\ RT \frac{n_h}{n} \lg a_{H_2O} + 2{,}303\ RT \lg \frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n}. \tag{1.155}$$

(avem de a face mereu cu un electrolit 1 :1)

Se vede că posibilitatea schimbării sensului de variaţie a factorului de activitate este justificată teoretic; dacă termenul al 3-lea din membrul drept devine predominant, $\lg f_{\pm}$ poate să devină pozitiv, iar $f_{\pm}$ să depăşească unitatea.

Deoarece $a_{H_2O} \leqslant 1$ şi $n_h > n$, al doilea şi al treilea termen din membru drept al ecuaţiei (1.155) sînt pozitivi şi deci factorii de activitate calculaţi cu ea sînt mai mari decît cei calculaţi pe baza teoriei Debye-Hückel originale, care ignoră interacţiunile ion-solvent. Suma celor doi termeni ion-solvent menţionaţi poate depăşi termenul coulombian Debye-Hückel în $\sqrt{c}$, şi deci, curba $\lg f_{\pm} - \sqrt{j}$ poate fi o curbă cu minim, aşa cum se observă experimental (v. fig. 1.29 şi 1.32).

Pe de altă parte, la diluţii crescînde $(n_{H_2O} + n) \gg n_h$ sau $n_{H_2O} + n - n_h \approx n_{H_2O} + n$, iar $a_{H_2O} \to 1$ şi ambii termeni tind să se anuleze, indicînd faptul că interacţiunile ion-solvent sînt semnificative pentru teoria coeficientului de activitate numai în soluţii concentrate.

Pentru verificarea relaţiei (1.155) trebuie cunoscute $a_{H_2O}$ şi $n_h$, dacă se dispune de valoarea parametrului dimensional **a**. Deoarece $a_{H_2O}$ se poate obţine din experienţe (tab. 1.29) independente, relaţia (1.155) poate fi verificată ca o ecuaţie cu doi parametri ($n_h$ şi **a**), (tab. 1.30). Acordul cu experienţa este excelent chiar şi în domeniul concentraţiilor mari (de exemplu, pînă la 5*M* pentru NaCl, fig. 1.32).

*Tabelul 1.29*

**Activitatea apei în soluţii de NaCl**

| Molaritate | $a_{H_2O}$ | Molaritate | $a_{H_2O}$ |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,99665 | 3 | 0,8932 |
| 0,5 | 0,98355 | 3,4 | 0,8769 |
| 1,0 | 0,96686 | 3,8 | 0,8600 |
| 1,4 | 0,9532 | 4,2 | 0,8428 |
| 1,8 | 0,9389 | 4,6 | 0,8250 |
| 2,2 | 0,9242 | 5,0 | 0,8068 |
| 2,6 | 0,9089 | 5,4 | 0,7883 |

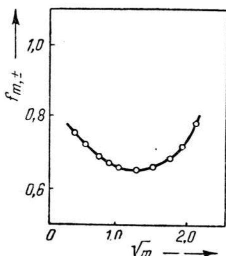



Fig. 1.32. Compararea valorilor lui $f_{m,\pm}$, calculate cu ecuaţia (1.155) pentru $a = 0,397$ mm şi $n_h = 3,5$ (curba plină) şi cele experimentale (punctele).

*Tabelul 1.30*

**Valori ale lui $n_h$ în soluţie 1 *M* şi ale parametrului dimensional a**

| Electrolitul | $n_h$ | **a** (nm) |
|---|---|---|
| HCl | 8,0 | 0,447 |
| HBr | 8,6 | 0,518 |
| NaCl | 3,5 | 0,397 |
| NaBr | 4,2 | 0,424 |
| KCl | 1,9 | 0,363 |
| $MgCl_2$ | 13,7 | 0,502 |
| $MgBr_2$ | 17,0 | 0,546 |

În concluzie, se poate afirma că luarea în considerare a efectelor datorate interacţiunilor ion-solvent, se soldează cu extinderea domeniului de valabilitate a teoriei lui D e b y e şi H ü c k e l şi la soluţiile concentrate. Trebuie de asemenea amintit că în afară de aceasta, ecuaţia (1.155) mai are meritul de a releva şi interacţiunile ion-solvent, alături de interacţiunile ion-ion din soluţiile de electroliţi, dintre care teoria limită a lui D e b y e şi H ü c k e l nu lua în considerare decît pe cele din urmă.

### 1.2.5 ALTE MODELE REFERITOARE LA INTERACŢIUNEA ION-ION. ASOCIATE IONICE. STRUCTURA DE CUASI-REŢEA A SOLUŢIILOR CONCENTRATE DE ELECTROLIŢI

În modelul norului ionic s-a neglijat posibilitatea formării unor perechi de ioni, în urma apropierii sub o anumită distanţă a doi ioni de sarcină contrară. Fiindcă asemenea asociate constituie un dipol ionic avînd sarcina netă nulă, localizarea lor în interiorul norului ionic este cu totul întîmplătoare; manifestîndu-se ca entităţi lipsite de sarcină, ele scapă de sub influenţa cîmpului coulombian a ionului central. Probabilitatea de formare a perechilor de ioni depinde de distanţă şi este redată de curba de variaţie cu distanţa a probabilităţii, $P_r$, de a întîlni un ion de o anumită încărcătură (fig. 1.33). După B j e r r u m, autorul teoriei (1926), formarea perechilor de ioni are loc atunci cînd un ion oarecare pătrunde în sfera de rază $q$ din jurul ionului de semn opus. Din cauza parametrului dimensional $\mathbf{a}$, care constituie distanţa minimă la care se pot apropia doi ioni, formarea perechii este condiţionată de inegalitatea $\mathbf{a} < q$; dacă $\mathbf{a} > q$ ionii nu se cuplează şi rămîn liberi. Probabilitatea de formare a perechilor de ioni este exprimată prin fracţia de asociere $\theta$, egală cu raportul dintre numărul ionilor de specia $i$, asociaţi şi numărul total al ionilor de această specie:

$$\theta = \int_{\mathbf{a}}^{q} P_r \mathrm{d}r = \int_{\mathbf{a}}^{q} 4\pi\, n_i^v e^{\lambda/r} r^2 \mathrm{d}r, \qquad (1.156)$$

unde $\lambda = \dfrac{z_- z_+ e_0^2}{DkT}$, iar $n_i^v$ mereu densitatea de volum a ionilor de specie $i$.

Se vede că valoarea integralei din ecuaţia (1.156) este egală cu aria haşurată din figura 1.33. Se mai remarcă şi faptul că dacă $r > q$, integrala devine mai mare decît unitatea; cum însă $\theta$ reprezintă o fracţiune ($\theta < 1$), înseamnă că integrala este divergentă. În această situaţie, B j e r r u m decide în mod arbitrar întreruperea integralei la limita $r = q$. Se poate arăta că valoarea $q$ a minimului este:

$$q = \frac{z_+ z_- e_0^2}{2Dkt} = \frac{\lambda}{2}. \qquad (1.157)$$

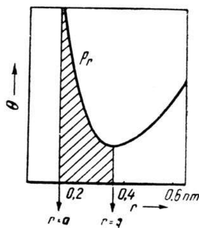



Fig. 1.33. Probabilitatea de formare a perechilor de ioni este măsurată de fracţia de asociere θ.

Să rearanjăm egalitatea (1.156), punînd-o sub forma:

$$\theta = 4\pi n_i^v \int_{\mathbf{a}}^{\lambda/2} e^{\lambda/r} r^2 dr. \tag{1.158}$$

Pentru calcularea gradului de asociere $\theta$ în funcţie de diversele valori $\mathbf{a}$ şi $q = \lambda/2$, este convenabilă introducerea unei noi variabile $y$, definită de egalitatea:

$$y = \frac{\lambda}{r} = \frac{2q}{r}, \tag{1.159}$$

cu ajutorul căreia, ecuaţia (1.158) devine:

$$\theta = 4\pi n_i^v \left(\frac{z_+ z_- e_0^2}{DkT}\right)^3 \int_2^b e^y y^{-4} dy, \tag{1.160}$$

unde

$$b = \frac{\lambda}{\mathbf{a}} = \frac{z_+ z_- e_0^2}{\mathbf{a}DkT} = \frac{2q}{\mathbf{a}} \tag{1.161}$$

Integrala $\int_2^b e^y y^{-4} dy$ a fost tabelată de B j e r r u m pentru diverse valori ale lui $b$ (v. tab. 1.31); cu ajutorul tabelei se pot calcula fracţiile de asociere $\theta$ ale unui electrolit, dacă se cunosc dimensiunile ionilor, constanta dielectrică şi concentraţia (v. tab. 1.32).

*Tabelul 1.31*

**Valori ale integralei** $\int_2^b e^y y^{-4} dy \ (= I)$

| $b$ | $I$ | $b$ | $I$ |
|---|---|---|---|
| 2,0 | 0 | 3 | 0,326 |
| 2,1 | 0,0440 | 3,5 | 0,442 |
| 2,2 | 0,0843 | 4 | 0,550 |
| 2,4 | 0,156 | 5 | 0,771 |
| 2,6 | 0,218 | 6 | 1,041 |
| 2,8 | 0,274 | 10 | 4,63 |
| | | 15 | 93,0 |

Deşi mărimea $\theta$ permite exprimarea gradului de asociere într-un electrolit dat, totuşi calculele ce trebuie efectuate pentru anumite sisteme date, nu sînt comode. De aceea, inspirat din teoria disocierii electrolitice, a lui A r r h e n i u s unde constanta de disociere

$$K = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}}, \tag{1.162}$$

**Fracția de asociere θ a unor ioni monovalenți în apă (18 °C)**

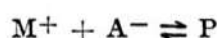
| $a$ (nm): $q/a$: | 0,282 2,5 | 0,235 3 | 0,176 4 | 0,101 7 | 0,070 10 | 0,047 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c$ (moli/l) | | | | | | |
| $1\cdot10^{-4}$ | — | — | — | — | 0,001 | 0,027 |
| $2\cdot10^{-4}$ | — | — | — | — | 0,002 | 0,049 |
| $5\cdot10^{-4}$ | — | — | — | 0,002 | 0,006 | 0,106 |
| $1\cdot10^{-3}$ | — | 0,001 | 0,001 | 0,004 | 0,011 | 0,177 |
| $2\cdot10^{-3}$ | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,007 | 0,021 | 0,274 |
| $5\cdot10^{-3}$ | 0,002 | 0,004 | 0,007 | 0,016 | 0,048 | 0,418 |
| $1\cdot10^{-2}$ | 0,005 | 0,008 | 0,012 | 0,030 | 0,030 | 0,529 |
| $2\cdot10^{-2}$ | 0,008 | 0,013 | 0,022 | 0,053 | 0,137 | 0,632 |
| $5\cdot10^{-2}$ | 0,017 | 0,028 | 0,046 | 0,105 | 0,240 | 0,741 |
| $1\cdot10^{-1}$ | 0,029 | 0,048 | 0,072 | 0,163 | 0,336 | 0,804 |
| $2\cdot10^{-1}$ | 0,048 | 0,079 | 0,121 | 0,240 | 0,437 | 0,854 |

constituie o exprimare cantitativă a proporției în care AB este disociat, conform schemei:




s-a definit și introdus în practică așa numita constantă de asociere $K_A$ pentru formarea perechilor de ioni.

Astfel, considerînd echilibrul de asociere al ionilor liberi $M^+$ și $A^-$ în perechea P:




constanta de asociere $K_A$ este:

$$K_A = \frac{a_P}{a_{M^+} a_{A^-}} \cdot \qquad (1.163)$$

Deoarece θ reprezintă fracțiunea de ioni ce se găsește sub formă asociată, $\theta c$ este concentrația perechilor de ioni, iar $(1 - \theta)c$ concentrația ionilor liberi. Introducînd aceste mărimi în expresia constantei de asociere, se mai obține:

$$K_A = \frac{\theta c}{(1-\theta)c(1-\theta)c}\,\frac{f_P}{f_+ f_-} = \frac{\theta}{(1-\theta)^2}\,\frac{1}{c}\,\frac{f_P}{f_+ f_-} = \frac{\theta}{(1-\theta)^2}\,\frac{1}{c}\,\frac{f_P}{f_\pm^2} \cdot \qquad (1.164)$$

Deoarece perechile de ioni nu sînt angajate în interacțiuni electrostatice, avînd sarcină electrică nulă, comportamentul lor se poate considera ideal și deci $f_P = 1$.

În soluții diluate, datorită densității ionice mici, formarea perechilor este un eveniment foarte rar, astfel că $\theta \ll 1$, iar $1 - \theta \approx 1$; de asemenea $f_P \to 1$. În aceste condiții, expresia constantei de asociere ia forma mult simplificată:

$$K_A = \frac{\theta}{c} \cdot \qquad (1.165)$$

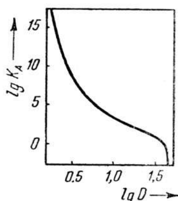



Fig. 1.34. Variația constantei de asociere cu constanta dielectrică, la electroliți 1 : 1.

Combinînd (1.160) cu (1.165), avem:

$$K = \frac{4\pi n_i^v}{c}\left(\frac{z_+ z_- e_0^2}{DkT}\right)^3 I \qquad (1.166)$$

unde $I = \int_2^b e^y y^{-4}\, dy$.

Dar cum

$$n_i^v = \frac{c\,\mathfrak{N}}{1\,000}, \qquad (1.167)$$

se mai obține:

$$K_A = \frac{4\pi\,\mathfrak{N}}{1\,000}\left(\frac{z_+ z_- e_0^2}{DkT}\right)^3 I. \qquad (1.168)$$

$K_A$ oferă un criteriu de apreciere al asocierii ionice; cu cît valoarea sa e mai mare, cu atît mai pronunțată este asocierea ionilor (tab. 1.33). Se vede (ec. 1.168) că valori mari ale constantei de asociere $K_A$ sînt favorizate de constante dielectrice mici (1, v. fig. 1.34) raze ionice mici, care duc la valori mici ale parametrului dimensional **a** și deci la valori mari ale limitei superioare $b$ a integralei $I(2)$ și valențe $z_+$ și $z_-$ mari (*3*). Calculele efectuate cu ecuația (1.168) conduc la concluzia că, în apă, asocierea ionică la electroliți de tipul 1 :1 este un fenomen rar, dar poate deveni important la electroliții 2 : 2.

*Tabelul 1.33*

**Constante de asociere ionică**

| Electrolit | Solvent | $t$(°C) | $D$ | $K_A$ |
|---|---|---|---|---|
| KBr | acid acetic | 30 | 6,20 | $9{,}09\cdot10^6$ |
| KBr | amoniac | −34 | 22 | $5{,}29\cdot10^2$ |
| CsCl | etanol | 25 | 24,30 | $1{,}51\cdot10^2$ |
| KI | acetonă | 25 | 20,70 | $1{,}25\cdot10^2$ |
| KI | piridină | 25 | 12,0 | $4{,}76\cdot10^3$ |

Fiindcă nu posedă sarcini electrice nete perechile ionice rezultate prin asociere, nu joacă nici un rol direct în teoria factorului de activitate a lui D e b y e și H ü c k e l. Aceasta nu denotă însă că în prezența asocierii ionice răspunsul dat de teorie va fi concordant cu rezultatul experimental, deoarece formarea perechilor ionice se soldează cu modificarea concentrației ionilor în norul ionic; prin scăderea fracției $\theta_c$ din concentrația totală de ioni, în soluție se manifestă doar $(1 - \theta)c$ moli de ioni/l de soluție și teoria va trebui aplicată numai lor. Pe lîngă corecția de concentrație, expresia D e b y e-H ü c k e l pentru factorul de activitate (ec. 1.149) trebuie îndreptată și în privința parametrului dimensional **a**: distanța minimă

dintre ionii liberi devine $q$ şi nu **a**. Cu aceste modificări logaritmul factorului de activitate devine:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A(z_+z_-)\sqrt{(1-\theta)c}}{1 + Bq\sqrt{(1-\theta)c}}. \tag{1.169}$$

Coeficientul mediu de activitate astfel calculat se corelează cu cel experimental observat $f_{\pm, exper}$ prin egalitatea:

$$f_{\pm, exper} = (1-\theta)f_{\pm}, \tag{1.170}$$

sau, după logaritmare,

$$\lg f_{\pm, exper} = \lg f_{\pm} + \lg(1-\theta) = -\frac{A(z_+z_-)\sqrt{(1-\theta)c}}{1 + Bq\sqrt{(1-\theta)c}} + \lg(1-\theta). \tag{1.171}$$

Cu tot acordul bun ce se constată la confruntarea cu experienţa, teoria formării de asociate ionice a lui Bjerrum este susceptibilă de critici serioase. În primul rînd i se reproşează faptul că identifică toţi ionii aflaţi la distanţe $r < q$ cu perechi ionice, chiar dacă ionii nu sînt în contact fizic; în al doilea rînd se citează modul arbitrar în care se postulează limita superioară a integralei de probabilitate, adică distanţa $r = q$ unde funcţia $P_r$ trece prin minim. Referitor la cel de-al doilea defect, nu este clar suportul fizic al alegerii distanţei $r = q$ dintre centrele ionilor, ca valoare maximă pînă la care formarea perechilor e posibilă.

Acestea au fost considerentele care l-au determinat pe Fuoss (1933–34) să elaboreze o definiţie mult mai directă a formării perechilor de ioni. El consideră ca esenţial contactul dintre ioni de-a lungul unui interval de timp dat; indiferent de intervalul de timp, ionii de semn contrar aflaţi în contact, vor funcţiona ca un dipol, neutru în ansamblu, definit ca pereche ionică, în care distanţa $r$ = a separă centrele celor doi ioni. Abordarea lui Fuoss a formării perechilor de ioni conduce la următoarea expresie a constantei de asociere ionică:

$$K_A = \frac{4\pi \mathcal{N}}{3\,000} \mathrm{a}^3 e^b, \tag{1.172}$$

unde a este distanţa dată care separă centrele ionilor în contact, iar $b = \frac{z_+z_-e_0^2}{\mathrm{a}DkT}$; ea este diferită de egalitatea (1.168) stabilită de Bjerrum pentru $K_A$.
Teoria lui Bjerrum a fost verificată în soluţii ale căror constante dielectrice au asemenea valori încît

$$b = \frac{z_+z_-e_0^2}{\mathrm{a}DkT} = \frac{2q}{\mathrm{a}} > 2;$$

în aceste condiţii, în ecuaţia (1.168) se poate face următoarea aproximare:

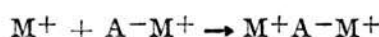
$$\left(\frac{z_+z_-e_0^2}{DkT}\right)^3 \int_2^b e^y y^{-4}\,dy \approx \mathrm{a}^3 \frac{e^b}{b}. \tag{1.173}$$

Introducînd-o în ecuaţia (1.168), se mai obţine:

$$K_A = \frac{4\pi \mathcal{N} \mathrm{a}^3}{1\,000} \frac{e^b}{b}. \tag{1.174}$$

O dată cu schimbarea constantei dielectrice a soluției, $b$ se modifică, dar modificarea lui $b$ este surclasată de variația termenului $e^b$. În această situație este dificilă distingerea dintre dependența lui $K_A$ de $e^b$ (teoria lui F u o s s) și dependența lui $K_A$ de termenul $e^b/b$. Avînd însă o bază mai simplă și mai puțin arbitrară, abordarea lui F u o s s este preferată.

Forța de atracție coulombiană, exprimată de raportul $z_+ z_- e_0^2/Dr^2$ este apreciabilă atunci cînd constanta dielectrică este mică. În soluții neapoase, caracterizate prin valori $10 \leqslant D \leqslant 15$ se pot forma asocieri de 3 ioni, în urma atracției exercitate asupra ionilor de către dipol:




sau




Scăderea constantei dielectrice sub 10 poate facilita formarea unor asociate încă și mai mari, în care sînt reunite 4,5 sau chiar mai mulți ioni.

Examinarea atentă a modelului norului ionic al lui D e b y e și H ü c k e l conduce la concluzia că pe măsură ce concentrația soluției crește, imaginea despre continuitatea sarcinii în norul ionic devine din ce în ce mai puțin valabilă și norul se manifestă din ce în ce mai net sub un aspect discontinuu discret. Calculele arată că de exemplu, în soluții avînd $c = 10^{-8}$ moli/l, circa 50% din efectul norului ionic asupra ionului central este exercitat de un număr de 474 ioni. Pentru a realiza acest efect, cei 474 ioni se găsesc grupați în jurul ionului central într-o regiune sferică avînd raza imensă de circa 2 100 nm. În schimb, în soluții ce conțin $10^{-2}$ moli/l, același efect asupra ionului central este exercitat de un singur ion, a cărui sarcină se cere presupusă ca distribuită continuu într-o sferă avînd raza de cca 2,5 nm. Or, dacă la diluția extrem de mare ce corespunde concentrației de $10^{-8}\,M$ imaginea distribuției continue a sarcinii în norul ionic se poate accepta fără discuție, la concentrația $10^{-2}M$ acest lucru este imposibil, discontinuitatea este flagrant demonstrată.

Pentru a stabili limitele de aplicabilitate a modelului norului ionic, s-a propus compararea dintre distanța medie $\bar{l}$ care separă ionii dintr-o soluție dată și raza norului ionic, exprimată de $\chi^{-1}$ (F r a n k, T h o m s o n, 1959).

Distanța medie $\bar{l}$ se obține astfel: dacă $c$ moli de electrolit 1 : 1 se găsesc în 1 000 cm³, în urma disocierii se vor găsi $2\mathfrak{N}c$ ioni în același volum. Volumul ce revine unui singur ion fiind $1\,000/2\mathfrak{N}c$, rezultă că distanța medie $\bar{l}$ ce separă 2 ioni se obține extrăgînd rădăcina cubică din raportul de mai sus:

$$\bar{l} = \left(\frac{1\,000}{2\,\mathfrak{N}\,c}\right)^{1/3} . \qquad (1.175)$$

Dacă $\chi^{-1} > \bar{l}$, interacțiunile la mare distanță predomină în comparație cu cele de scurtă distanță, norul este „fin granulat" și deci continuitatea este acceptabilă. Dacă însă $\chi^{-1} < \bar{l}$, norul nu mai poate fi considerat

continuu, deoarece nu conţine în medie ionul cel mai apropiat. La 25 °C, într-un electrolit de tip 1 : 1, dizolvat în apă,

$$\chi = \left(\frac{8\pi \mathfrak{N} c z_i^2 e_0^2}{1\,000\, kT}\right)^{1/2} c^{1/2} = 0{,}3043\ c^{1/2}\ \text{nm}, \tag{1.176}$$

şi

$$\bar{l} = \left(\frac{1\,000}{2\,\mathfrak{N}\, c}\right)^{1/3} = 0{,}9398\ c^{1/3}\ \text{nm}. \tag{1.177}$$

Reprezentînd curbele $\chi^{-1}$-$c^{1/2}$ şi $\bar{l} - c^{1/2}$ (fig. 1.35), se observă că ele se intersectează la o valoare $c = c_{lim} = 10^{-3}M$, care se poate considera limita de valabilitate a modelului norului ionic.

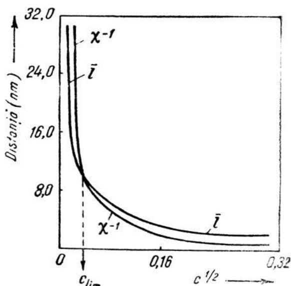



Fig. 1.35. Variaţia lui $\chi^{-1}$ şi $\bar{l}$ cu rădăcina patrată a concentraţiei molare.

Introducerea parametrului $\bar{l}$ care aminteşte constanta de reţea din starea cristalină, a sugerat analogia dintre starea cristalină şi soluţiile concentrate de electrolit. Teoriile elaborate în acest sens au la bază presupunerea unei structuri de cuasi-reţea a soluţiei concentrate de electrolit şi au legături cu modelele structurale imaginate pentru electroliţi lichizi puri (topituri saline).

Un argument în favoarea modelului structural îl constituie variaţia liniară a lui lg $f_{\pm}$ în funcţie de $c^{1/3}$, la concentraţii mai mari decît $10^{-3}M$ (fig. 1.36). S-ar părea că la concentraţii moderate, considerarea soluţiilor de electrolit în stare de cuasi-reţea (şi care conduce la legea în $c^{1/3}$ a lui lg $f_{\pm}$) poate constitui o bază mai reală pentru exprimarea abaterilor de la idealitate (Frank şi Thomson, 1959; Desnoyers şi Conway, 1964), decît modificările teoriei lui Debye şi Hückel, arătate mai sus.

Trebuie menţionate, în sfîrşit şi abordările pe baze mecanic-statistice (Mayer, 1950), folosindu-se teoria grupărilor de molecule de la gazele neideale şi adaptîndu-se soluţiilor de electroliţi. Calculele efectuate pentru electroliţi de tip 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 şi 2 : 2 sînt în bun acord cu experienţa şi fapt deosebit de valoros, teoria prevede minimul de pe curba lg $f_{\pm}$-$c^{1/2}$, fără a face apel la modele de hidratare şi la efectele perturbatoare ce însoţesc hidratarea.

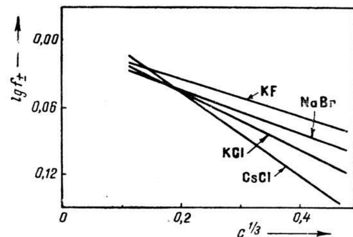



Fig. 1.36. Variaţia lui lg $f_{\pm}$ în funcţie de $c^{1/3}$.

Informaţii extrem de utile asupra constituţiei soluţiilor de electroliţi se obţin cu ajutorul spectroscopiei

de absorbţie, în domeniile u.v sau vizibil şi a spectroscopiei Raman, de rezonanţă electronică de spin. Multiplele interacţiuni dintre radiaţia electromagnetică sau cîmpul magnetic exterior ce traversează soluţia şi consistenţa ei se găsesc reflectate în radiaţia emergentă, a cărei analiză relevă existenţa fie a ionilor liberi, fie a celor în stare asociată sau angajaţi în complecşi chimici.

Metodelor spectroscopice li se pot adăuga metode termodinamice (determinări de *FEM* în pile reversibile conducînd la constanta de disociere, determinări de solubilitate a unor săruri foarte greu solubile, în prezenţa unor electroliţi străini) şi conductometrice (conductivitatea soluţiei este afectată direct de asocierea ionică).

În tabelul 1.34 sînt date valorile coeficienţilor de activitate medii $f_{m,\pm}$ ale unor electroliţi, în soluţie apoasă la 25 °C.

*Tabelul 1.34*

**Valorile coeficienţilor de activitate medii, $f_{m,\pm}$ ale unor electroliţi, în soluţie apoasă, la 25 °C**

| Electrolitul | Molalitatea | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 |
| $AgNO_3$ | 0,925 | 0,897 | 0,793 | 0,734 | 0,657 | 0,536 | 0,429 |
| $Al_2(SO_4)_3$ | | | | 0,035 | 0,023 | 0,014 | 0,018 |
| $BaCl_2$ | | | | 0,508 | 0,450 | 0,403 | 0,401 |
| $Ba(OH)_2$ | 0,773 | 0,712 | 0,526 | 0,443 | 0,370 | | |
| $CaCl_2$ | 0,789 | 0,731 | 0,583 | 0,518 | 0,472 | 0,448 | 0,500 |
| $Ca(ClO_4)_2$ | | | | 0,557 | 0,532 | 0,564 | 0,743 |
| $CdCl_2$ | 0,623 | 0,524 | 0,304 | 0,228 | 0,164 | 0,101 | 0,067 |
| $CuCl_2$ | 0,783 | 0,723 | 0,577 | 0,508 | 0,455 | 0,411 | 0,417 |
| $CuSO_4$ | 0,573 | 0,438 | 0,217 | 0,154 | 0,104 | 0,062 | 0,043 |
| $HCl$ | 0,928 | 0,904 | 0,830 | 0,796 | 0 767 | 0,757 | 0,809 |
| $H_2SO_4$ | 0,639 | 0,544 | 0,340 | 0,265 | 0,209 | 0,156 | 0,132 |
| $HClO_4$ | | | | 0,803 | 0,778 | 0,769 | 0,823 |
| $KCl$ | 0,927 | 0,902 | 0,816 | 0,770 | 0,718 | 0,649 | 0,604 |
| $KNO_3$ | 0,926 | 0,898 | 0,799 | 0,739 | 0,663 | 0,545 | 0,443 |
| $K_2SO_4$ | 0,777 | 0,711 | 0,525 | 0,441 | 0,360 | 0,264 | |
| $KOH$ | | | 0,824 | 0,798 | 0,760 | 0,732 | 0,756 |
| $MgCl_2$ | | | | 0,529 | 0,489 | 0,481 | 0,570 |
| $NH_4NO_3$ | 0,925 | 0,897 | 0,799 | 0,740 | 0,677 | 0,582 | 0,504 |
| $NaCl$ | 0,928 | 0,903 | 0,822 | 0,778 | 0,735 | 0,681 | 0,657 |
| $NaClO_4$ | | | | 0,775 | 0,729 | 0,668 | 0,629 |
| $NaNO_3$ | 0,929 | 0,905 | 0,821 | 0,762 | 0,703 | 0,617 | 0,548 |
| $Na_2SO_4$ | 0,778 | 0,714 | 0,536 | 0,445 | 0,365 | 0,266 | 0,201 |
| $NaOH$ | | 0,905 | 0,818 | 0,766 | 0,727 | 0,690 | 0,678 |
| $NiCl_2$ | | | | 0,522 | 0,479 | 0,464 | 0,536 |
| $ZnCl_2$ | 0,77 | 0,71 | 0,56 | 0,515 | 0,462 | 0,394 | 0,339 |
| $ZnSO_4$ | 0,477 | 0,387 | 0,202 | 0,105 | 0,104 | 0,063 | 0,043 |

# Bibliografie


1. J. O'M, Bockris și A. K. N, Reddy. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, vol. 1, cap. 2 și 3
2. J. E., Desnoyers și C, Jolicoeur, *Hydration Effects and Thermodynamic properties of ions*. In Modern Aspects of Electrochemistry, **5**, 1, 1969
3. H, Eyring, D. Henderson și W, Jost (ed.), *Physical Chemistry*. vol, IX a, Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970, cap. 1
4. S. R., Erlander, Science J., Nov. 1969, p. 60
5. R. A, Horne. Survey of Progress în Chemistry, **4**, 2, 1968
6. G, Somsen, Rec, Trav. Chim., **85**, 517, 1966
7. G. Somsen și L, Weeda. J. Electroanal. Chem., **29**, 375, 1971

# 2.

# TRANSPORTUL IONILOR ÎN SOLUȚIE DE ELECTROLIT

Mișcarea ionilor în soluția de electrolit poate avea 3 cauze principale: un gradient de concentrație, care conduce la deplasarea lor prin difuzie; o diferență de potențial între două puncte ale soluției, care poate provoca scurgerea ionilor în sensul cîmpului electric, numită migrare sau conductibilitate; în sfîrșit, o diferență de temperatură, presiune sau densitate care poate fi responsabilă pentru o scurgere hidrodinamică. În secțiunea prezentă ne vom ocupa cu primele două genuri de transport ionic, cel de al treilea nefiind specific soluțiilor de electroliți ci fluidelor în general, deci, și lichidelor, și gazelor.

## 2.1 DIFUZIA IONILOR

### 2.1.1 DIFUZIA STAȚIONARĂ. LEGEA ÎNTÎI A LUI FICK

Fie direcția $x$ după care concentrația speciei ionice $i$ variază și direcțiile $y$, $z$ după care concentrația este constantă. Diversele planuri imaginare $yz$ (fig. 2.1) sînt echimolare sau echinormale ($c_i = constant$). Considerînd soluția îndeajuns de diluată pentru a folosi concentrația la exprimarea potențialului chimic al speciei $i$, avem $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$. Deoarece concentrația $c_i$ variază de-a lungul axei $x$, rezultă că și $\mu$ este variabil după aceeași direcție și că planurilor de egală concentrație le corespund și potențiale chimice egale.

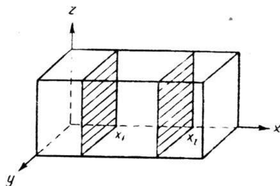


Fig. 2.1. Suprafețe de egală concentrație.

Transferînd 1 mol de specie $i$ de la concentrația inițială $c_{i,i}$, corespunzătoare distanței $x_i$, la concentrația $c_{i,f}$ de la $x_f$, variația de potențial chimic va fi:

$$\Delta\mu = \mu_{i,f} - \mu_{i,i} = RT \ln \frac{c_{i,f}}{c_{i,i}}. \qquad (2.1)$$

În analogie cu forța gravitațională $F\left(= -\frac{dE_p}{dx}\right.$, unde $dE_p$ este energia potențială investită pentru deplasarea unei mase împotriva atracției gravitaționale de-a lungul parcursului $\left.dx\right)$ și cu forța electrostatică $\mathcal{E}\left(= \frac{-d\psi}{dx}\right.$, unde $d\psi$ este diferența de potențial între două puncte separate prin distanța $\left.dx\right)$, se definește și forța difuzională $F_D$ prin egalitatea:

$$F_D = -\frac{d\mu_i}{dx}. \tag{2.2}$$

Ea este un gradient al potențialului chimic și apare în mișcarea de difuzie a ionilor dintr-o regiune avînd concentrația mai mare, într-una cu concentrație inferioară. Forța de difuzie $F_D$ produce un flux de difuzie (sau flux difuziv) $J_D$, exprimat prin numărul de moli de specie $i$ care străbat unitatea de suprafață normală la flux, în unitatea de timp. Dacă $F_D$ este îndeajuns de mic, se poate scrie directa proporționalitate între $J_D$ și $F_D$:

$$J_D = AF_D, \tag{2.3}$$

unde $A$ este o constantă.
Comparînd ecuațiile (2.2) și (2.3) mai putem scrie că:

$$J_D = -A\frac{d\mu_i}{dx}. \tag{2.4}$$

Relația (2.2) definește forța difuzională pentru 1 mol de ioni; dacă însă concentrația în soluția care difuzează este de $c_i$ moli/l, fluxul de difuzie devine:

$$J_D = -Ac_i\frac{d\mu_i}{dx}. \tag{2.5}$$

Luînd în considerare modul de exprimare al potențialului chimic în soluții ideale ($\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$), se obține relația:

$$J_D = -Ac_i\frac{RT}{c_i}\frac{dc_i}{dx} = -ART\frac{dc_i}{dx} = -D\frac{dc}{dx}, \tag{2.6}$$

unde $D(= ART)$ este constanta de difuzie și are dimensiunile $cm^2\,s^{-1}$. (Trebuie menționat că în ec. (2.6) concentrația se exprimă în moli/$cm^3$ și nu în moli/l). Relația exprimă legătura dintre fluxul de difuzie în regim staționar și gradientul de concentrație și e cunoscută din 1855, cînd F i c k a elaborat-o empiric; fluxul $J_D$ și gradientul de concentrație sînt mărimi vectoriale orientate în sens contrar și astfel se explică semnul negativ din membrul drept. În tabelul 2.1 sînt dați coeficienții de difuzie ai unor ioni; $H^+$ și $OH^-$ se remarcă prin valori maxime.

*Tabelul 2.1*

**Coeficienții de difuzie ai unor ioni în soluție apoasă, la 25 °C**

| Ion | $D(cm^2s^{-1})$ | Ion | $D(cm^2s^{-1})$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | **$9{,}34 \cdot 10^{-5}$** | $OH^-$ | **$5{,}23 \cdot 10^{-5}$** |
| $Li^+$ | $1{,}04 \cdot 10^{-5}$ | $Cl^-$ | $2{,}03 \cdot 10^{-5}$ |
| $Na^+$ | $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ | $Br^-$ | $2{,}08 \cdot 10^{-5}$ |
| $K^+$ | $1{,}98 \cdot 10^{-5}$ | $CH_3COO^-$ | $1{,}09 \cdot 10^{-5}$ |
| $Pb^{2+}$ | $0{,}98 \cdot 10^{-5}$ | $SO_4^{2-}$ | $1{,}08 \cdot 10^{-5}$ |
| $Cu^{2+}$ | $0{,}72 \cdot 10^{-5}$ | $CrO_4^{2-}$ | $1{,}07 \cdot 10^{-5}$ |
| $Ni^{2+}$ | $0{,}69 \cdot 10^{-5}$ | | |
| $Zn^{2+}$ | $0{,}72 \cdot 10^{-5}$ | | |

La temperatură dată, $D$ este o mărime constantă numai în soluții ideale. Se poate arăta că în soluții reale, din cauza intervenției factorului de activitate $D$ nu mai este o mărime riguros constantă ci ușor variabilă cu concentrația. Pentru aceasta să considerăm soluția reală, al cărei potențial chimic se exprimă în funcție de activitate: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i f_{c,i}$. În acest caz avem:

$$J_i = -Ac_i \frac{d}{dx}\left(\mu_i^0 + RT \ln c_i f_{c,i}\right) = -Ac_i \frac{RT}{f_{c,i} c_i} \frac{d}{dx}\left(f_{c,i} c_i\right) =$$

$$= -ART \frac{1}{f_{c,i}}\left[f_{c,i}\frac{dc_i}{dx} + c_i \frac{df_{c,i}}{dx}\right] = -ART\frac{dc_i}{dx} - ART\frac{c_i}{f_{c,i}}\frac{df_{c,i}}{dx} =$$

$$= -ART\frac{dc_i}{dx} - ART\frac{c_i}{f_{c,i}}\frac{df_{i,i}}{dc_i}\frac{dc_i}{dx} = -ART\frac{dc_i}{dx}\left(1 + \frac{d \ln f_{c,i}}{d \ln c_i}\right). \qquad (2.7)$$

Comparînd cu ecuația (2.6) rezultă că:

$$D = ART\left(1 + \frac{d \ln f_{c,i}}{d \ln c_i}\right). \qquad (2.8)$$

Din datele tabelului 2.2 se observă că de fapt influența concentrației asupra coeficientului de difuzie este destul de mică și practic, dacă diferența de concentrație care cauzează difuzia nu este prea mare, raportul $d\ln f_{c,i}/d \ln c_i$

*Tabelul 2.2*

**Variația coeficientului de difuzie cu concentrația electrolitului (25°C)**

| Electrolit | Concentrația (moli/l) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 |
| | $D(cm^2s^{-1}) \times 10^5$ | | | |
| HCl | 3,07 | 3,05 | 3,06 | 3,18 |
| LiCl | 1,28 | 1,27 | 1,27 | 1,28 |
| NaCl | 1,51 | 1,48 | 1,48 | 1,47 |

fiind mult mai mic decît unitatea, $D$ poate fi presupus independent de concentrație.

O mai bună înțelegere a fenomenului de difuzie și o imagine fizică mai completă a coeficientului de difuzie sînt posibile prin completarea abordării fenomenologice, macroscopice, de pînă aici, cu o incursiune în intimitatea atomică a fenomenului. Pentru aceasta se reamintește că ionii din masa soluției sînt animați de o mișcare permanentă și dezordonată, a cărei intensitate crește cu temperatura (mișcare browniană). Teoria fenomenului conduce la definirea unei distanțe patratice medii $\bar{x}^2$, egală cu media patratelor tuturor deplasărilor (în zig-zag) pe care le efectuează ionul în mișcarea sa dezordonată, raportate la un reper imaginar. O caracteristică esențială a mișcării dezordonate a ionilor este proporționalitatea directă dintre $\bar{x}^2$ și timp.

Să încercăm analizarea mișcării ionilor cu ajutorul schemei din figura 2.2. Planul $T$, normal pe direcția $x$ în care are loc difuzia ionilor, se poate considera separat prin distanța $(\bar{x}^2)^{1/2}$ de planurile $P_1$ și $P_2$ situate la stînga și la dreapta lui. Planul $T$, ales ca referință și considerat plan de tranziție, delimitează împreună cu planurile $P_1$ și $P_2$, două compartimente în care concentrațiile ionilor sînt diferite ($c_1 \neq c_2$); concentrația se presupune constantă în planurile $P_1$, $T$ și $P_2$, dar variabilă de-a lungul perpendicularei pe planuri.

În timpul de $t$ sec., ionii parcurg în mișcarea lor dezordonată o distanță patratică medie $\bar{x}^2$ sau distanța medie $\sqrt{\bar{x}^2}$. Prin urmare, toți ionii din compartimentul stîng vor traversa planul $T$ în timpul $t$, dacă ei se mișcă în sensul săgeții $a$ (fig. 2.2). Considerînd în compartimentul 1 volumul unei prisme avînd baza de 1 cm² și înălțimea $\sqrt{\bar{x}^2}$, numărul total al molilor de ioni cuprins în acesta va fi $c_1 \sqrt{\bar{x}^2}$. Dar deoarece mișcarea ionilor este dezordonată, probabilitatea mișcării în sensul indicat de săgeata $a$ este egală cu probabilitatea mișcării în sens contrar, astfel că numărul molilor de ioni care traversează planul $T$ în timpul $t$, venind din compartimentul 1 este $\frac{1}{2} c_1 \sqrt{\bar{x}^2}$, iar al celor care-l traversează într-o secundă este $\frac{1}{2} c_1 \sqrt{\bar{x}^2}/t$. În mod analog, numărul de moli de ioni care traversează planul $T$ în sensul săgeții $b$, venind din compartimentul (2), în timp de o secundă este $\frac{1}{2} c_2\sqrt{\bar{x}^2}/t$.

Rezultă că fluxul de difuzie al ionilor de-a curmezișul planului $T$ de la stînga la dreapta, va fi:

$$J_D = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\bar{x}^2}}{t} (c_1 - c_2). \tag{2.7}$$

Ecuația (2.7) scoate în evidență că difuzia, considerată la scară atomică este condiționată de diferența dintre densitățile ionice din cele două compartimente între care are loc difuzia; asupra particulelor nu se manifestă nici o forță specială (difuzivă) în timpul transportului lor. Gradientul de potențial chimic (v. ec. 2.2) constituie doar formal echivalentul unei forțe, deoarece efectul său se limitează numai la abordarea macroscopică a difuziei; analogia cu forța electrică sau intensitatea $\mathscr{E}$ a cîmpului electric, care acționează asupra unității de sarcină electrică, nu poate fi extinsă la scară microscopică.

Exprimînd gradientul de concentrație în sensul săgeții ($a$), avem:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \frac{c_2 - c_1}{\sqrt{\bar{x}^2}} = - \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\bar{x}^2}} \tag{2.8}$$

sau

$$c_1 - c_2 = - \sqrt{\bar{x}^2} \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \cdot \tag{2.9}$$

Introducînd ecuația (2.9) în egalitatea (2.7), se obține:

$$J_D = - \frac{1}{2} \frac{\bar{x}^2}{t} \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \cdot \tag{2.10}$$

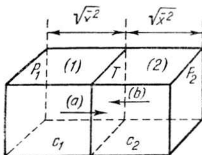



Fig. 2.2. Planul de tranziție $T$ imaginat dintre compartimentele în care $c_1 \neq c_2$.

Comparînd ecuaţia (-.1 ) cu prima lege a lui F i c k (ec. 2.6), se vede că

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t} \tag{2.11}$$

sau

$$\bar{x}^2 = 2Dt. \tag{2.11 a}$$

Ecuaţia (2.11*a*) este relaţia lui E i n s t e i n-S m o l u c h o v s k i care stabileşte o punte de legătură între aspectul microscopic al mişcării dezordonate a ionilor şi coeficientul de difuzie din legea întîi a lui F i ck, stabilită macroscopic. Coeficientul 2 rezultă din presupunerea simplificatoare despre mişcarea dezordonată într-o singură dimensiune (înainte şi înapoi) a ionilor. O considerare mai riguroasă (mişcare după cele 3 axe de coordonate ale unui sistem spaţial) ar fi condus la valoarea 6 a coeficientului.

## 2.1.2 DIFUZIA NESTAŢIONARĂ. A DOUA LEGE A LUI F I C K

În secţiunea precedentă ne-am ocupat de difuzia în condiţii staţionare, caracterizată prin constanţa în timp a fluxului $J_D$ şi a forţei motoare $F_D$ a difuziei. Bineînţeles, regimul staţionar nu se atinge instantaneu ci într-un interval de timp, în care concentraţia (sau difuzia în ultimă instanţă) sînt dependente de timp. Modul în care variază concentraţia cu timpul este arătat de cea de-a doua lege a lui F i c k, pentru a cărei demonstrare să considerăm experienţa imaginară schiţată în figura 2.3. Paralelipipedul schiţat în figură are baza unitară şi lungimea d$x$, iar ionii difuzează prin el, venind dinspre stînga ($P_{st}$) şi ieşind prin faţa laterală din dreapta ($P_{dr}$). Să presupunem concentraţia ionilor o funcţie continuă de $x$. Dacă prin $c$ se notează concentraţia pe faţa laterală din stînga, valoarea ei pe faţa laterală din dreapta este:

$$c + \frac{dc}{dx} dx.$$

Folosind prima lege a lui F i c k pentru a exprima fluxul de ioni ce pătrunde prin $P_{st}$ şi iese prin planul $P_{dr}$, se obţine:

$$J_{D,st} = -D \frac{dc}{dx} \tag{2.12}$$

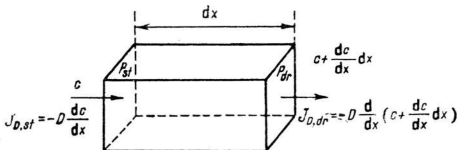



Fig. 2.3. Paralelipipedul folosit în experienţa pentru demonstrarea celei de a doua legi a lui F i c k.

şi respectiv

$$J_{D,dr} = -D\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(c + \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x\right)$$

$$= -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} - D\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x. \tag{2.13}$$

Valoarea netă a fluxului ce iese din elementul de volum d$x$ va fi:

$$J_{D,st} - J_{D,dr} = +D\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x. \tag{2.14}$$

Fluxul net pe unitatea de volum şi în unitatea de timp este $D\mathrm{d}^2c/\mathrm{d}x^2$ şi reprezintă tocmai variaţia în unitatea de timp a fluxului de ioni, emergent din paralelipipedul elementar, adică tocmai variaţia $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$ a concentraţiei cu timpul. Deoarece concentraţia $c$ depinde şi de distanţa $x$ şi de timpul $t$, în ecuaţie trebuie introduse derivatele parţiale:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\cdot \tag{2.15}$$

Această ecuaţie cu derivate parţiale este cunoscută sub numele de a doua lege a lui F i c k şi constituie baza de abordare a multor probleme de electrochimie în care apare difuzia dependentă de timp.

Deoarece rezolvarea funcţiei $c = \mathrm{f}(x, t)$ exprimată de ecuaţia (2.15), ca de altfel a tuturor ecuaţiilor diferenţiale cu derivate parţiale, este mult mai dificilă decît a unor ecuaţii cu derivate totale (cum este de exemplu ecuaţia liniarizată a lui P o i s s o n-B o l t z m a n n), se preferă transformarea celor dintîi în al doilea tip, folosind metoda de transformare a lui L a p l a c e. Aplicată la o funcţie oarecare $y = \mathrm{f}(z)$, metoda constă din următoarele două etape: înmulţirea funcţiei $y = \mathrm{f}(z)$ cu $\mathrm{e}^{-pz}$, unde $p$ este o mărime pozitivă, independentă de $z$ şi integrarea produsului $y\mathrm{e}^{-pz}(=\mathrm{f}(z)\mathrm{e}^{-pz})$ în raport cu $z$, între limitele 0 şi $\infty$. Deci: transformata L a p l a c e $\bar{y}$ a funcţiei $y = \mathrm{f}(z)$ este:

$$\bar{y} = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pz}y\,\mathrm{d}z \quad \text{sau} \quad \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pz}\mathrm{f}(z)\mathrm{d}z. \tag{2.16}$$

Să aplicăm metoda de transformare la ecuaţia (2.15), cînd se obţine:

$$p\bar{c} - c_{t=0} = D\frac{\mathrm{d}^2\bar{c}}{\mathrm{d}x^2}, \tag{2.17}$$

unde $\bar{c} = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pt}c\mathrm{d}t$ este transformata L a p l a c e a concentraţiei; $p$ este mărimea pozitivă independentă de timp, iar $c_{t=0}$ valoarea la $t=0$ a concentraţiei. Ecuaţia (2.17) este o ecuaţie cu derivată totală, deoarece conţine o singură variabilă, $x$.

Se știe că rezolvarea ecuațiilor diferențiale constă în aflarea funcțiilor primitive; în cazul legii a doua a lui F i c k, primitiva este o funcție oarecare de forma $c = f(x, t)$. De asemenea, este cunoscut faptul că în operația de derivare constantele se anulează; avînd în vedere că la ecuația (2.15) se ajunge după derivarea triplă a funcției primitivei, se conchide că în funcția $c = f(x, t)$ care exprimă o dependență bine precizată a concentrației, caracteristică unui caz particular de difuzie nestaționară, se elimină 3 constante sau caracteristici.

Cele 3 caracteristici sau condiții, cum se mai numesc, ale unui proces de difuzie particular, nu se pot descoperi pe cale pur matematică. Pentru aceasta trebuie să se aprofundeze sensul fizic al procesului de difuzie, ceea ce se va încerca în exemplul de mai jos, care constituie o problemă de difuzie electrochimică tipică.

Să considerăm o celulă de electroliză, în care se găsesc doi electrozi inerți, legați la polii unei surse de curent continuu. Prin închiderea circuitului la electrozi se declanșează reacții de electrod care consumă specie activă din soluție. Din cauza aceasta concentrația soluției se modifică în preajma electrodului și astfel ia naștere un gradient de concentrație, care determină fluxul de ioni (specie activă) dinspre volumul soluției spre electrod. Prin urmare, curentul controlat din exterior cauzează un flux de difuzie în interiorul soluției. În aceste condiții, difuzia este guvernată de a doua lege a lui F i c k (ec. 2.15 sau 2.17). Pentru rezolvarea ecuației diferențiale (2.15) trebuie stabilite cele 3 condiții de care am pomenit mai înainte.

Natura uneia din ele reiese clar din termenul $c_{t=0}$ din transformata L a p l a c e (ec. 2.17). Deoarece el se referă la perioada de timp ce precede declanșarea procesului de electroliză și deci înainte de inițierea difuziei, nu poate fi vorba de cît despre concentrația de volum $c^v$ a soluției neperturbate. Deci:

$$c_{t=0} = c^v. \tag{2.18}$$

Celelalte două condiții se referă la soluția în care difuzia ionilor a fost deja declanșată; ele se referă la limitele sistemului și de aceea, spre deosebire de precedenta, numită condiție inițială, acestea se vor numi condiții limită.

Una din ele se referă la zona foarte depărtată de locul în care s-a declanșat difuzia; acolo, specia care difuzează este practic neperturbată și concentrația ei rămîne neschimbată ca în condiția inițială. Deci:

$$c_{x\to\infty} = c_{t=0} = c^v. \tag{2.19}$$

Concentrația speciei care difuzează este aceeași, indiferent că se referă la orice valoare $x$ corespunzătoare la $t = 0$ sau la orice valoare a lui $t$ corespunzătoare la $x = \infty$; aceasta este variabilă aproape în orice problemă de difuzie electrochimică în care la $t = 0$ se închide circuitul și se pornește reacția de transfer de sarcină de la interfața electrod-electrolit.

Ceea ce este însă caracteristic unui proces de difuzie electrochimică oarecare și îl distinge de toate celelalte, este natura fluxului difuziv declanșat la $t = 0$. Acesta determină un curent electric constant, ceea ce denotă că speciile difuzive sînt consumate cu viteză constantă la interfață și de

asemenea, că speciile difuzează cu viteză constantă. Cu alte cuvinte, fluxul speciei difuzive este constant la limita $x = 0$ a soluției.

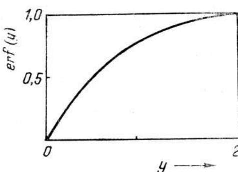



Fig. 2.4. Variația $erf(y)$ cu argumentul $y$.

Din multe puncte de vedere este convenabil să se presupună că valoarea constantă a fluxului este 1, adică 1 mol de specie difuzează prin interfața electrod-electrolit de 1 $cm^2$, în timpul de 1 sec. Această unitate de flux corespunde unei densități de curent de 1 $A/cm^2$. Normalizarea de mai sus a fluxului nu afectează aproape de loc generalitatea discuției, deoarece în orice sistem, răspunsul de concentrație la un flux arbitrar se poate obține ușor din răspunsul de concentrație la unitatea de flux.

Rezultă deci, că, la $t < 0$, $J_D = 0$, iar la $t > 0$, $J_D = const. = 1$; variația teoretică, în timp a lui $J_D$ la $t = 0$, este bruscă, în formă de treaptă.

La orice moment, fluxul constant la limita soluției ($x = 0$) este corelat cu gradientul de concentrație prin legea întîi a lui F i c k:

$$J_{D,x=0} = 1 = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \tag{2.20}$$

Condiția (2.20) alături de celelalte două (2.18) și (2.19), descriu fenomenul difuziei cu flux constant. Ele servesc la rezolvarea celei de-a doua legi a lui F i c k, a cărei soluție este:

$$c = c^v - \frac{1}{D^{1/2}}\left[\frac{2t^{1/2}}{\pi^{1/2}}\, exp\left(-\frac{x^2}{4\,Dt}\right) - \frac{x}{D^{1/2}}\, erfc\left(\frac{x^2}{4\,Dt}\right)^{1/2}\right], \tag{2.21}$$

unde $erfc(y) = 1 - erf(y)$ reprezintă complementul funcției de eroare

$$erf\,(y)\ \text{(v. fig. 2.4)};\ y = \left(\frac{x^2}{4\,Dt}\right)^{1/2},\ \text{iar}\ erf\,(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-u^2}du.$$

Ecuația (2.21) arată modul în care variază concentrația speciei care difuzează cu distanța de la interfața electrod-electrolit și cu timpul scurs de la declanșarea fluxului unitar constant. De asemenea, ea descrie răspunsul de difuzie al soluției de electrolit la intervenția unor stimuli de flux.

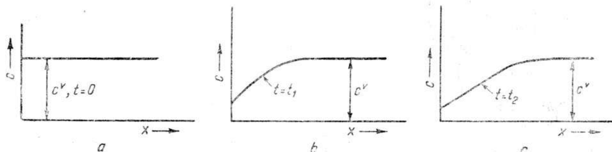



Fig. 2.5. Variația concentrației cu distanța de la electrod; $t_2 > t_1 > t = 0$. De reținut că la $t > 0$, $(dc/dx)_{x=0} = const.$, cum ar reieși din problema difuziei la flux constant.

Natura răspunsului se poate aprecia mai bine din profilul de variaţie al concentraţiei cu $x$, la diverse timpuri (fig. 2.5, *a, b* şi *c*).

Ecuaţia (2.21) are mare valoare în descrierea răspunsului unui sistem electrochimic la o densitate de curent care variază sub formă de trepte. Acest răspuns caracteristic de concentraţie, constituie baza unei tehnici electroanalitice importante (v. secţ. 5.5.3.1.).

## 2.2 CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A SOLUŢIILOR DE ELECTROLIT

Crearea unui cîmp electric într-o soluţie de electrolit întrerupe mişcarea dezordonată a ionilor şi declanşează o mişcare ordonată soldată cu transportul ionilor spre cei doi electrozi; această mişcare orientată se numeşte migrare şi constituie baza conductibilităţii electrice a soluţiilor de electrolit. Ionii pozitivi migrează spre catod, motiv pentru care se numesc şi cationi, iar ionii negativi migrează spre anod şi din acest motiv primesc şi numele de anioni. La prima vedere, s-ar părea că din cauza cîmpului electric din soluţie şi a migrării ionilor se petrece o separare a sarcinilor şi electroneutralitatea din soluţie, existentă la distanţe superioare grosimii norului ionic ($\chi^{-1}$) înainte de stabilirea cîmpului electric, ar fi de acum suprimată. Separarea sarcinilor s-ar solda apoi cu apariţia unui cîmp propriu al ionilor, opus ca sens cîmpului aplicat; în momentul în care intensitatea cîmpului electric aplicat, ar egala cîmpul ionilor migrarea lor, s-ar opri şi conductibilitatea n-ar mai fi posibilă. Şi totuşi experienţa atestă existenţa conductibilităţii ionice a soluţiilor de electroliţi. Pentru reconcilierea contradicţiei ne vom adresa la interfeţele electrod-electrolit din celula de electroliză, sedii ale unor reacţii de electrod soldate cu transfer de sarcină şi anume: acceptarea de electroni (de la anioni) la electrodul pozitiv şi de furnizare de electroni (cationilor) la electrodul negativ. La anod are deci loc oxidarea ionilor, iar la catod reducerea lor. În regim de curent staţionar, trebuie să existe continuitate între curentul ionic $I_i$ din soluţie şi cel electronic $I_e$ care închide circuitul celulei de electroliză (fig. 2.6) şi conform legii lui Kirchhoff, care spune că suma algebrică a curenţilor la orice joncţiune trebuie să fie nulă,

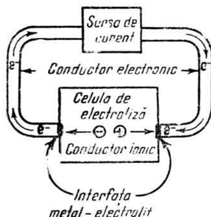



Fig. 2.6. Circuitul unei celule de electroliză alcătuit dintr-un conductor electronic şi un conductor ionic.

$$I_i = I_e. \tag{2.22}$$

Considerînd că scurgerea curentului are loc în timpul $t$, mai avem:

$$I_i t = Q_i = I_e t = Q_e. \tag{2.23}$$

Prin urmare cantitatea de electricitate transportată de electroni este egală cu aceea transportată de ioni în soluţie. Cu alte cuvinte numărul de electroni transferaţi anodului va

fi egal cu numărul electronilor furnizați ionilor la catod și astfel electroneutralitatea soluției nu este afectată, iar cîmpul electric aplicat își poate exercita forța motoare necesară pentru migrarea ionilor.

### 2.2.1 CONDUCTIVITATEA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI. CONDUCTIBILITĂȚILE ECHIVALENTĂ ȘI MOLARĂ

Ca și în cazul difuziei, la valori mici ale cîmpului electric $\mathcal{E}$ (care joacă rolul forței motoare) se poate scrie proporționalitatea dintre fluxul staționar de ioni $J_i$ și $\mathcal{E}$

$$J_i = B\mathcal{E}, \tag{2.24}$$

$J_i$ reprezintă numărul de moli de ioni care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp. Dacă $J_i$ se înmulțește cu sarcina $zF$ ce revine unui mol de ioni ($z = z_{-}e_0$ sau $z_{+}e_0$), se obține densitatea de curent $i$, care este intensitatea de curent raportată la unitatea de suprafață sau așa numitul flux de sarcină:

$$J_i z\mathfrak{F} = i = z\mathfrak{F}B\mathcal{E}. \tag{2.25}$$

Dacă se notează $z\mathfrak{F}B = \lambda$, unde $\lambda$ este o constantă la temperatură dată și la un electrolit de concentrație determinată, se mai poate scrie:

$$\mathcal{E} = \frac{i}{\lambda}. \tag{2.26}$$

Pe de altă parte, cîmpul electric $\mathcal{E}$ se poate exprima în funcție de tensiunea $E_B$ la bornele celulei de electroliză

$$\mathcal{E} = \frac{E_B}{l}, \tag{2.27}$$

unde $l$ este distanța care separă electrozii.

Compararea ultimelor două egalități duce la:

$$\frac{E_B}{l} = \frac{i}{\lambda}, \tag{2.28}$$

sau

$$E_B = \frac{l}{\lambda . s} I, \tag{2.29}$$

dacă se introduce intensitatea de curent,

$$I = is, \tag{2.30}$$

Se observă că în ecuația (2.29) care exprimă legea lui *Ohm*, raportul $l/\lambda s$ determină rezistența $R$ a soluției

$$\frac{l}{\lambda s} = R. \tag{2.31}$$

Comparaţia cu egalitatea care exprimă rezistenţa unui rezistor avînd lungimea $l$, secţiunea $s$ şi rezistivitatea $\rho$,

$$R = \rho \frac{l}{s}, \tag{2.32}$$

ne face să conchidem că:

$$\lambda = \frac{1}{\rho}, \tag{2.33}$$

este conductibilitatea specifică sau conductivitatea soluţiei de electrolit (v. tab. 2.3).

*Tabelul 2.3*

**Conductivităţile unor soluţii de electroliţi alături de conductivităţile unor metale şi ale unor neelectroliţi**

| Conductorul | Tip de conductor | $\lambda$(Mho$^{-1}$cm$^{-1}$) | $t$(°C) |
|---|---|---|---|
| Fier | metalic | $1,1 . 10^5$ | 0 |
| Plumb | metalic | $4,9 \cdot 10^5$ | 0 |
| Cupru | metalic | $5,8 \cdot 10^5$ | 20 |
| KCl, sol. 0,1 M | ionic | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 25 |
| $H_2SO_4$, sol. 4 M | ionic | $7,5 \cdot 10^{-1}$ | 18 |
| $H_2O$ | neelectrolit | $3,84 \cdot 10^{-8}$ | 18 |
| Xilen | neelectrolit | $1 \cdot 10^{-19}$ | 25 |

Analog cu un rezistor, şi rezistenţa celulei de electroliză în curent continuu este direct proporţională cu lungimea coloanei de lichid dintre electrozi şi invers proporţională cu secţiunea coloanei de lichid. Rearanjînd ecuaţia (2.31) sub forma:

$$\lambda = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s}, \tag{2.31 a}$$

se observă că $\lambda$ reprezintă conductibilitatea $\frac{1}{R}$ a unei coloane de soluţie electrolitică avînd lungimea de 1 cm şi secţiunea de 1 cm$^2$ şi are dimensiunile $\Omega^{-1}$cm$^{-1}$ (= Mho · cm$^{-1}$).

Spre deosebire de metale, care se mai numesc şi conductori de specia întîi, soluţiile de electroliţi se consideră şi conductori de specia a doua; este încă o modalitate de a face distincţie între conductibilitatea electrică asigurată de un flux de electroni şi cea datorată unui flux de ioni.

Datorită variaţiei cu concentraţia ionilor în soluţie, definirea macroscopică a conductibilităţii electrolitice numai pe baza normalizării volumului de electrolit cum s-a făcut la definirea lui $\lambda$, nu este suficientă. La unul şi acelaşi electrolit la temperatură constantă, conductivitatea nu este aceeaşi atunci cînd concentraţia variază (v. tab. 2.4). De aceea o nouă normali-

*Tabelul 2.4*

**Variația conductivității cu concentrația soluției de electrolit**

| Concentrația g KCl/1 000 g soluție | λ (Mho cm$^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|
| | 0°C | 18°C | 25°C |
| 1,0 | $651 \cdot 10^{-4}$ | $97,79 \cdot 10^{-3}$ | $111,87 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,1 | $71,344 \cdot 10^{-4}$ | $11,161 \cdot 10^{-3}$ | $12,896 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,01 | $7,733 \cdot 10^{-4}$ | $1,22 \cdot 10^{-3}$ | $1,427 \cdot 10^{-3}$ |

zare este necesară pentru a face comparabile conductibilitățile a două soluții de electroliți diferiți; noua normalizare este definită de relația:

$$\Lambda_M = \frac{\lambda}{c} = \lambda V \tag{2.34}$$

unde $c$ este mereu concentrația molară; $V$ — volumul, în cm$^3$, care conține 1 mol de substanță, iar $\Lambda_M$ — așa numita conductibilitate molară. Se vede că $\Lambda_M$, care are dimensiunile Mho · cm$^2$, reprezintă conductibilitatea unui mol de electrolit, conținut într-o prismă care ar avea suprafața bazei unitară și lungimea astfel încît să se obțină volumul $V$, în care se găsește 1 mol. De exemplu, la o soluție 1 $M$, $V = 10^3$ cm$^3$, la una 0,01 $M$, $V = 10^5$ cm, iar la una 10 $M$, $V = 10^2$ cm$^3$. Tabelul 2.5 conține conductibilitățile molare ale cîtorva soluții de electroliți de diverse tipuri (1 : 1, 2 : 1 și 1 : 2). Se pune întrebarea dacă este sau nu justificată compararea conductibilităților molare corespunzătoare unor săruri de diverse tipuri, deoarece ionii nu transportă aceeași sarcină în toate cazurile. Într-adevăr, este mult mai potrivită compararea conductibilității datorate unor cantități echivalente de sarcină. Pentru aceasta însă, valorile $\Lambda_M$ trebuie raportate la unitatea de sarcină, ceea ce revine la împărțirea conductibilității molare cu $z$, sarcina (sau valența) ionului:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_M}{z} = \frac{\lambda}{cz} = \frac{\lambda}{z} V, \tag{2.35}$$

unde $\Lambda$ este conductibilitatea echivalentă.

*Tabelul 2.5*

**Conductibilitățile molare ale unor soluții de electrolit la 25°C; $c = 10^{-2}$ $M$.**

| Electrolitul | $\Lambda_M$(Mho.cm$^2$) |
|---|---|
| KCl | 141,3 |
| NaCl | 118,51 |
| $MgCl_2$ | 229,2 |
| $Na_2SO_4$ | 224,8 |

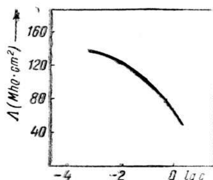


Fig. 2.7. Variația conductibilității echivalente cu concentrația $CaCl_2$ la 25°C.

**Conductibilitățile echivalente Λ (Mho cm²) ale unor soluții de electroliți, la 3 concentrații și două temperaturi diferite**

| Electrolitul | Concentrația | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $10^{-3}N$ | | $10^{-2}N$ | | $10^{-1}N$ | |
| | 18°C | 25°C | 18°C | 25°C | 18°C | 25°C |
| HCl | 377 | 421,36 | 370 | 412,0 | 351 | 392,32 |
| $HNO_3$ | 375 | — | 360 | — | 301 | — |
| $H_2SO_4$ | 361 | — | 309 | — | 233 | — |
| $CH_3COOH$ | 41 | — | 14,3 | — | 4,6 | 5,2 |
| LiCl | 96,5 | 112,4 | 92,1 | 107,32 | 82,4 | 100,11 |
| $LiNO_3$ | 92,9 | — | 88,6 | — | 79,2 | — |
| $Li_2SO_4$ | 96,4 | — | 86,85 | — | 68,2 | — |
| NaOH | 208 | 244,71 | 200 | 283,3 | 183 | — |
| NaCl | 106,5 | 123,74 | 101,95 | 118,51 | 92,0 | 111,06 |
| $NaNO_3$ | 102,85 | — | 98,2 | — | 87,2 | — |
| $CH_3COONa$ | 75,2 | 88,5 | 70,2 | 83,76 | 61,1 | 72,80 |
| $Na_2SO_4$ | 106,7 | 124,15 | 96,8 | 112,44 | 78,4 | 89,98 |
| KBr | 129,4 | — | 124,4 | 143,43 | 114,2 | 131,39 |
| KI | 128,2 | — | 123,4 | 142,18 | 114,0 | 113,11 |
| $KNO_3$ | 123,7 | 141,84 | 118,2 | 132,82 | 104,8 | 120,40 |
| $CH_3COOK$ | 98,3 | 112,79 | 94 | 108,16 | 83,8 | |
| $K_4[Fe(CN)_6]$ | — | 167,24 | — | 134,83 | 53 | 97,87 |
| CsCl | 130 | — | 125,2 | — | 113,5 | — |
| $NH_4OH$ | 28 | — | 9,6 | — | 3,3 | — |
| $MgCl_2$ | 106,35 | 124,11 | 98,1 | 114,55 | 83,4 | 97,10 |
| $MgSO_4$ | 99,8 | — | 76,2 | — | 49,7 | — |
| $CaCl_2$ | 111,95 | 130,36 | 103,4 | 120,36 | 88,2 | 108,47 |
| $CaSO_4$ | 104,3 | — | 77 | — | — | — |
| $LaCl_3$ | — | 137,0 | — | 121,8 | — | 99,1 |

Conductibilitățile echivalente ale unor soluții de electroliți sînt date în tabelul 2.6. Se vede că la majoritatea electroliților, Λ se situează în jurul valorii de (100 ± 25) Mho cm². De asemenea, tot din tabelul 2.6, precum și din tabelul 2.7, figura 2.7 și figura 2.8 mai rezultă că, în ciuda normalizărilor de mai sus, Λ continuă să varieze cu concentrația și anume, să

*Tabelul 2.7*

**Variația conductibilității echivalente cu concentrația soluției de KCl (25°C)**

| Concentrația (moli/l) | Λ (Mho.cm²) |
|---|---|
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 146,9 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 143,5 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 141,2 |
| $2 \cdot 10^{-2}$ | 138,2 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 133,3 |
| $1 \cdot 10^{-1}$ | 128,9 |

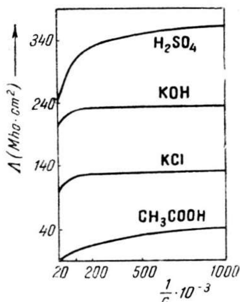



Fig. 2.8. Variația conductibilității echivalente cu diluația la 18°C.

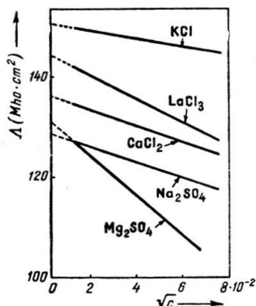



Fig. 2.9. Conductibilitatea echivalentă variază liniar cu $\sqrt{c}$.

crească pe măsură ce aceasta din urmă scade. În figura 2.8 variația conductibilității echivalente este reprezentată în funcție de diluția $\left(= \frac{1}{c}\right)$ soluției, la 18°C.

Cercetarea variației lui $\Lambda$ cu concentrația (sau diluția) arată că $\Lambda$ tinde spre o valoare maximă limită în soluție de diluție infinită. Deoarece în condiții de mare diluție (echivalente unor concentrații foarte mici) efectele interacțiunilor ionice sînt practic nule, valoarea limită $\Lambda_0$ a conductibilității echivalente poate constitui o bună bază de comparație a capacității electroconductoare a diverșilor electroliți. Se remarcă faptul că și în cazul migrării (sau al conductibilității ionice) proces ireversibil, de neechilibru, starea de extremă diluție constituie stare de referință, întocmai ca și la tratarea echilibrului interionic din soluție (secț. 1).

Valorile conductibilităților echivalente la diluție limită (v. tab. 2.8) pentru electroliții reali se obțin prin reprezentarea lui $\Lambda$ în funcție de $\sqrt{c}$ și extrapolarea dreptei obținute la $c = 0$ (fig. 2.9).

*Tabelul 2.8*

**Valori ale lui $\Lambda_0$(Mho.cm²) pentru cîțiva electroliți la 25°C**

| | $K^+$ | $Na^+$ | $Li^+$ | $Tl^+$ | $H^+$ | $Ca^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | 149,87 | 126,46 | 115,03 | 151,25 | 426,0 | 135,7 |
| $NO_3^-$ | 144,96 | 121,55 | 110,12 | 146,34 | 421,2 | |
| $F^-$ | 128,92 | 105,51 | — | 130,3 | — | — |
| $OH^-$ | 271,1 | 247,9 | — | — | — | — |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | 183,9 | — | — | — | — | — |
| $SO_4^{2-}$ | — | — | — | — | 429,8 | — |

Variaţia liniară a conductibilităţii echivalente cu $\sqrt{c}$, conduce la relaţia:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}, \qquad (2.36)$$

cunoscută sub numele de legea lui Kohlrausch care a demonstrat-o empiric. Fundamentarea ei teoretică a venit vreo 40 ani mai tîrziu, pe baza teoriei lui Debye şi Hückel. Relaţia (2.36) este valabilă nu numai în mediu apos ci şi în solvenţi neapoşi. Trebuie relevat faptul că variaţia experimentală a lui $\Lambda$ în funcţie de $\sqrt{c}$ nu depinde atît de natura particulară a electrolitului cît mai ales de tipul acestuia (1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 etc.)

Bazele teoretice ale ecuaţiei lui Kohlrausch vor fi prezentate în secţiunea 2.2.2, după o prealabilă încursiune în atomismul fenomenului de conductibilitate ionică. Pînă atunci ne vom mulţumi să menţionăm că valoarea conductibilităţii echivalente limită, $\Lambda_0$, se compune aditiv din contribuţiile ionilor care alcătuiesc electrolitul (legea migraţiei independente a ionilor):

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}. \qquad (2.37)$$

Aditivitatea la $\Lambda_0$ este uşor de înţeles, dacă presupunem că în soluţie extrem de diluată contribuţiile ionice $i_+$ şi $i_-$ la fixarea densităţii de curent totale $i$, se adună, ca şi cînd ionii ar migra independent, neînfluenţîndu-se reciproc:

$$i = i_+ + i_-. \qquad (2.38)$$

Deoarece

$$i = \lambda \mathscr{E}, \qquad (2.26)$$

iar $\mathscr{E}$ este mărime vectorială, rezultă că şi $i$ este de asemenea o mărime vectorială. Prin urmare:

$$\vec{i} = \vec{i}_+ + \vec{i}_- \qquad (2.38\ a)$$

(fluxul $\vec{J}_+$ al ionilor pozitivi dă naştere componentei $\vec{i}_+$, iar fluxul $\overleftarrow{J}_-$ de sens contrar al ionilor negativi, corespunde componentei $\overleftarrow{i}_-$. Prin convenţie sensul pozitiv al curentului este cel al scurgerii sarcinilor pozitive sau sensul contrar scurgerii sarcinilor negative. De aceea, fluxul de ioni pozitivi $\vec{J}_+$ corespunde unui curent orientat către electrodul negativ $\vec{i}_+$, iar fluxul ionilor negativi $\overleftarrow{J}_-$ corespunde densităţii de curent $\vec{i}_-$, orientată în acelaşi sens ca $\vec{i}_+$).

Combinarea ecuaţiilor (2.26) şi (2.38*a*) conduce la:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \qquad (2.39)$$

dacă se notează

$$\frac{\vec{i}_+}{\vec{\mathscr{E}}} = \lambda_+ \quad \text{şi} \quad \frac{\vec{i}_-}{\vec{\mathscr{E}}} = \lambda_-. \qquad (2.40)$$

Introducînd specificarea corespunzătoare diluției infinite și conductibilitatea echivalentă, rezultă legea migrației independente a lui Kohlrausch:

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}, \tag{2.37}$$

conductibilitatea echivalentă la diluție infinită a unei soluții de electrolit este egală cu suma conductibilităților echivalente ale ionilor constitutivi, în aceleași condiții de diluție. În tabelul 2.9 sînt date conductibilități

*Tabela 2.9*

**Conductibilități ionice echivalente limită, în soluții apoase**

| Cationul | $\Lambda_{0,+}$ | | Anionul | $\Lambda_{0,-}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 18°C | 25°C | | 18°C | 25°C |
| $H^+$ | 315 | 349,8 | $OH^-$ | 174 | 197,6 |
| $D^+$ | — | 242,4 | | | |
| $Li^+$ | 32,55 | 38,69 | $OD^-$ | — | 119 |
| $Na^+$ | 42,6 | 50,11 | $F^-$ | 47,6 | 55,4 |
| $K^+$ | 63,65 | 73,50 | $Cl^-$ | 66,3 | 76,34 |
| $Rb^+$ | 66,3 | 77,8 | $Br^-$ | 68,2 | 78,14 |
| $Cs^+$ | 66,8 | 77,3 | $I^-$ | 66,8 | 76,97 |
| $NH_4^+$ | 63,6 | 73,4 | $CN^-$ | — | 82 |
| $Ag^+$ | 53,25 | 61,92 | $CNS^-$ | 57,4 | 66 |
| $Tl^+$ | 64,8 | 74,7 | $NO_3^-$ | 62,6 | 71,44 |
| $^1/_2Be^{2+}$ | | 45 | $ClO_4^-$ | 59,1 | 67,4 |
| $^1/_2Mg^{2+}$ | 44,6 | 53,06 | $IO_3^-$ | 34,8 | 40,7 |
| $^1/_2Ca^{2+}$ | 50,4 | 59,50 | $BrO_3^-$ | 49,0 | 55,7 |
| $^1/^2Sr^{2+}$ | 50,6 | 59,46 | $ClO_3^-$ | 55,8 | 64,6 |
| $^1/_2Ba^{2+}$ | 54,35 | 63,64 | $IO_4^-$ | 49 | 54,5 |
| $^1/_2Cu^{2+}$ | 45,3 | 56,6 | $MnO_4^-$ | 53 | 61 |
| $^1/_2Zn^{2+}$ | 45,0 | 52,8 | $HCO_3^-$ | — | 44,5 |
| $^1/_2Cd^{2+}$ | 45,1 | 54 | $H_2PO_4^-$ | 28 | 36 |
| $^1/_2Pb^{2+}$ | 60,5 | 70 | $HS^-$ | 57 | 65 |
| $^1/_2Mn^{2+}$ | 44,5 | 53,5 | $HSO_4^-$ | — | 52 |
| $^1/_2 Fe^{2+}$ | ~ 44,5 | ~ 53,5 | $^1/_2CO_3^{2-}$ | 60,5 | 69,3 |
| $^1/_3Fe^{3+}$ | — | 68 | $^1/_2SO_4^{2-}$ | 68,7 | 80 |
| $^1/_3Cr^{3+}$ | — | 67 | $^1/_2CrO_4^{2-}$ | 72 | 83 |
| $^1/_3La^{3+}$ | — | 69,8 | $^1/_3PO_4^{3-}$ | — | 92,8 |
| $^1/_3Sc^{3+}$ | — | 64,7 | $^1/_3Fe(CN)_6^{3-}$ | — | 99,1 |
| $^1/_3Co(NH_3)_6^{3+}$ | — | 99,2 | $^1/_4Fe(CN)_6^{4-}$ | — | 111 |
| $N(CH_3)_4^+$ | — | 44,92 | $CH_3COO^-$ | 35 | 40,9 |

ionice echivalente (sau mobilităţi relative) la diluţie infinită (sau la limită) în soluţii apoase; se remarcă valorile deosebit de mari pe care le au ionii $H^+$ şi $OH^-$ în soluţii apoase.

### 2.2.2 INCURSIUNE ÎN ATOMISMUL CONDUCTIBILITĂŢII IONICE

S-a menţionat că aplicarea unui cîmp electric exterior într-o soluţie de electrolit modifică natura mişcării ionilor; din dezordonată, ea devine ordonată, orientată. Forţa cu care acţionează cîmpul electric determină accelerarea ionilor spre electrozii aflaţi în soluţie. Din cauza numărului mare al particulelor din soluţie (ioni, molecule de solvent) mişcarea orientată a ionilor nu este continuă ci întreruptă de mulţimea ciocnirilor cu particulele întîlnite în cale; ciocnirile multiple imprimă discontinuitate în viteza şi direcţia de deplasarea a ionilor.

Fie $F$ forţa directoare aplicată asupra ionilor. Conform legii lui Newton, raportul $F/m$ reprezintă acceleraţia ionului de masă $m$:

$$\frac{F}{m} = \frac{dv}{dt}. \tag{2.41}$$

Deoarece timpul dintre două ciocniri succesive este o mărime statistic valabilă, se introduce valoarea ei medie $\tau$. Dacă în timpul $t$ au loc $N$ ciocniri, rezultă că

$$\tau = \frac{t}{N}. \tag{2.42}$$

Înmulţind acceleraţia imprimată ionului (ec.2.41) cu timpul mediu $\tau$, se poate exprima viteza de mişcare $v$ a ionului în cîmpul forţei $F$:

$$v = \frac{F}{m}\tau. \tag{2.43}$$

Dacă egalitatea (2.43) se înmulţeşte cu concentraţia ionilor, în membrul stîng se obţine fluxul $J_i$ al ionilor. Se poate scrie deci proporţionalitatea:

$$J_i \propto F. \tag{2.44}$$

În sfîrşit, dacă $F$ este cîmpul electric care stimulează migraţia (conductibilitatea ionilor), se regăseşte relaţia (2.24) folosită la exprimarea macroscopică a fenomenului de conductibilitate, în cîmpuri electrice slabe.

Raportul $\tau/m$ din ecuaţia (2.43) are o mare importanţă în discuţia transportului ionic şi se va numi viteză sau mobilitate absolută, simbolizată prin $u_{abs}$. Se vede că:

$$u_{abs} = \frac{\tau}{m} = \frac{v}{F} \tag{2.45}$$

şi reprezintă viteza corespunzătoare forţei unitare. Dacă forţa se exprimă în dyne, iar viteza în cm/s, dimensiunile lui $u_{abs}$ sînt $cm \cdot s^{-1} dyn^{-1}$.

De exemplu, într-un cîmp de 0,05 V/cm se observă o viteză $v = 2 \cdot 10^{-5}$ cm s$^{-1}$. Forţa care operează asupra ionului se obţine prin înmulţirea cîmpului cu sarcina $z_i e_0$ a ionului:

$$F = \mathfrak{E}\, z_i e_0 \frac{1}{300} = 0{,}05 \times 4{,}8 \cdot 10^{-10} \times \frac{1}{300} \text{ dyne,} \tag{2.46}$$

pentru ionul monovalent ($z_i = 1$). Factorul 1/300 provine de pe urma conversiei voltului în u.e.s (300V = 1 u.e.s).

Valoarea vitezei absolute $u_{abs}$ se obţine prin raportarea lui $v$ la $F$:

$$u_{abs} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \times 300}{0{,}05 \times 4{,}8 \cdot 10^{-10}} \approx 10^8 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \text{ dyn}^{-1}. \tag{2.47}$$

În electrochimie sînt mult mai familiare vitezele sau mobilităţile electrochimice, convenţionale (sau şi viteze de migrare) definite prin egalitatea:

$$u = \frac{v}{\mathfrak{E}} \tag{2.48}$$

şi care reprezintă viteza de deplasare a ionului în cîmpul electric unitar. Dimensiunile mobilităţii electrochimice sînt cm$^2$s$^{-1}$V$^{-1}$.

Făcînd raportul egalităţilor (2.48) şi (2.45), se obţine relaţia

$$\frac{u}{u_{abs}} = \frac{F}{\mathfrak{E}} = z_i e_0 \frac{1}{300} \tag{2.49}$$

sau

$$u = u_{abs} \cdot z_i e_0 \frac{1}{300}, \tag{2.49 a}$$

dacă $\mathfrak{E}$ se exprimă în V cm$^{-1}$. Se vede că mobilitatea electrochimică este proporţională cu mobilitatea absolută. În exemplul citat mai sus,

$$u = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0{,}05} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}. \tag{2.50}$$

Spre deosebire de $u_{abs}$, noţiune mult mai generală deoarece poate fi utilizată pentru orice forţă capabilă să imprime mişcarea dirijată a ionilor, mobilitatea electrochimică $u$ se foloseşte numai în cîmpul electric.

Să încercăm să corelăm mobilităţile electrochimice ale ionilor cu $\Lambda$ şi $\Lambda_M$, mărimi macroscopice de conductibilitate a soluţiilor de electroliţi.

Pentru aceasta să ne imaginăm că în soluţia de electrolit, în care s-a stabilit un cîmp electric, există un plan median $P$, paralel cu electrozii, pe care îl străbat atît cationii cît şi anionii (fig. 2.10). Prin secţiunea de 1 cm$^2$, în timpul de o secundă vor străbate toţi ionii cuprinşi în prismele situate de cele două părţi ale planului $P$ şi avînd

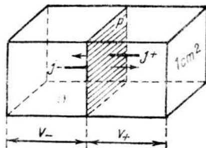


Fig. 2.10. Planul median străbătut de fluxul de ioni pozitivi şi negativi.

înălţimile $v_+$ şi respectiv $v_-$. Dacă se notează concentraţia ionilor pozitivi cu $c_+$ şi a ionilor negativi prin $c_-$ fluxurile ionice $J_+$ şi $J_-$ vor fi:

$$J_+ = c_+v_+ \quad \text{şi} \quad J_- = c_-v_-, \tag{2.51}$$

iar intensităţile de curent corespunzătoare pentru fiecare mol vor fi:

$$i_+ = z_+\mathcal{F}c_+v_+ \quad \text{şi} \quad i_- = z_-\mathcal{F}_-c_-v_- \tag{2.52}$$

sau, în general:

$$i_j = z_j\mathcal{F}c_jv_j. \tag{2.52 a}$$

Curentul total $i$ se obţine prin însumarea contribuţiei tuturor speciilor ionice:

$$i_j = \sum_j i_j = \sum_j z_j \mathcal{F} c_jv_j. \tag{2.53}$$

Dacă electrolitul dizolvat este de tipul $z_+ = z_-$ $(=z)$ valent, iar concentraţia este $c_+ = c_- = c$, densitatea de curent globală devine:

$$i = z\mathcal{F}c(v_+ + v_-). \tag{2.54}$$

Deoarece vitezele ionilor sînt corelate cu mobilităţile electrochimice prin ecuaţia (2.48), se deduce importanţa pe care o are ecuaţia (2.53) în exprimarea conductivităţii şi a conductibilităţilor echivalente şi moleculare.

Substituind în ecuaţia (2.53) valoarea lui $v_j$ dată de ecuaţia (2.48), se obţine:

$$i = \sum_f z_j \mathcal{F} c_ju_j \mathcal{E}, \tag{2.55}$$

sau, ţinînd seama de ecuaţia (2.26),

$$\frac{i}{\mathcal{E}} = \lambda = \sum_j z_j \mathcal{F} c_ju_j. \tag{2.56}$$

Dacă electrolitul este $z:z$ valent, mai avem:

$$\lambda = z \mathcal{F} c(u_+ + u_-) \tag{2.57}$$

Expresia (2.56) demonstrează că spre deosebire de metale, conductivitatea soluţiilor de electrolit este o mărime dependentă de concentraţie, întrucît numărul ionilor din unitatea de volum poate varia în soluţia de electrolit.

Folosind ecuaţiile (2.34) şi (2.35), se pot calcula apoi conductibilităţile $\Lambda_M$ şi $\Lambda$:

$$\Lambda_M = \frac{\lambda}{c} = z \mathcal{F} (u_+ + u_-) \tag{2.58}$$

şi

$$\Lambda = \frac{\Lambda_M}{z} = \mathcal{F}(u_+ + u_-). \tag{2.59}$$

Relaţia (2.59), ca şi (2.58) de altfel, arată că $\Lambda$, respectiv $\Lambda_M$ sînt mărimi independente de concentraţie dacă şi mobilităţile electrochimice $u_+$ şi $u_-$

sînt independente de concentrație. Dar, așa cum se arată mai departe (v. secț. 2.2.4) în soluții concentrate, interacțiunile dintre ioni determină dependența de concentrație a mobilităților electrochimice, astfel că și conductibilitatea echivalentă devine variabilă cu concentrația. La limita diluției infinite, interacțiunile dintre ioni sînt practic nule și conductibilitatea echivalentă ia valoarea limită $\Lambda_0$, alcătuită din contribuțiile $\Lambda_{0,+}$ și $\Lambda_{0,-}$ ale ionilor ce alcătuiesc electrolitul:

$$\Lambda_0 = \mathcal{F}(u_+ + u_-)_{c=0} = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}, \qquad (2.60)$$

regăsindu-se legea migrației independente a lui K o h l r a u s c h.

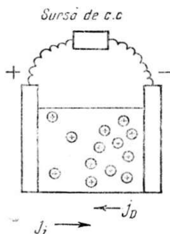



Fig. 2.11. Echilibrarea fluxului de difuzie de către fluxul de conductibilitate. (Pentru simplitate s-au imaginat numai cationii electrolitului).

Conductibilitatea ionilor sau mișcarea lor ordonată într-un cîmp de forțe electric poate fi corelată cu mișcarea dezordonată a ionilor, peste care se suprapune. Lui E i n s t e i n îi revine meritul de a fi dedus legătura dintre mobilitatea ionilor, parametru cantitativ caracteristic mișcării dirijate și coeficientul de difuzie $D$, care servește la caracterizarea cantitativă a mișcării dezordonate a ionilor.

Tratarea problemei nu se poate face pe baze termodinamice, aplicînd principiile echilibrului, deoarece atît conductibilitatea cît și difuzia sînt fenomene net ireversibile, de neechilibru. Totuși, este posibilă imaginarea unei situații în sistem, în care efectele celor două procese se opun și se echilibrează reciproc, obținîndu-se o stare de pseudo-echilibru.

Să presupunem o soluție de electrolit oarecare, în care tendința de difuzie a ionilor, sub acțiunea unui gradient de concentrație, să fie echilibrată de cîmpul electric aplicat, opus ca sens gradientului de concentrație (fig. 2.11). În acest caz suma fluxurilor de difuzie $J_D$ și de conductibilitate (sau de migrare) $J_c$ va fi nulă:

$$J_D + J_c = 0. \qquad (2.61)$$

Fluxul de difuzie se exprimă cu ajutorul primei legi a lui F i c k (ec. 2.6), iar fluxul ionic de conductibilitate cu ajutorul ecuației (2.51).

$$-D\frac{dc}{dx} + cv = 0, \qquad (2.62)$$

$c$ se exprimă prin numărul de moli/cm³.

Introducînd în ecuația (2.62) mobilitatea electrochimică (ec. 2.48) și rearanjînd, se mai obține:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c}{D} u \mathscr{E}. \qquad (2.63)$$

Variația concentrației $c$ cu distanța $x$ se poate exprima cu ajutorul legii lui B o l t z m a n n:

$$c = c_0 exp(-U/kT), \qquad (2.64)$$

unde $c_0$ este concentrația în zona unde energia potențială $U$ a ionului este nulă. Derivînd ecuația (2.64) în raport cu $x$, se obține:

$$\frac{dc}{dx} = -c_0 exp(-U/kT)\frac{1}{kT}\frac{dU}{dx}$$

$$= -\frac{c}{kT}\frac{dU}{dx}. \qquad (2.65)$$

Deoarece

$$-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}=F, \tag{2.66}$$

mai rezultă că:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}=\frac{c}{kT}F. \tag{2.67}$$

Compararea ecuațiilor (2.63) și (2.67) conduce la relația:

$$\frac{u}{D}\mathscr{E}=\frac{F}{kT}. \tag{2.68}$$

Dacă se ia în considerare și relația (2.49) dintre $F$ și $\mathscr{E}$ pe de-o parte și $u$ și $u_{abs}$ pe de altă parte se obține:

$$D=ukT\frac{300}{z_i e_0}, \tag{2.69}$$

au

$$D=u_{abs}kT. \tag{2.70}$$

Relația (2.69), echivalentă cu ecuația (2.70), reprezintă ecuația lui Einstein, dintre coeficientul de difuzie și mobilitatea electrochimică (sau absolută) a ionilor.

Revenind la expresia (2.6), în care se definește pe baze fenomenologice constanta de difuzie $D$, se mai poate scrie:

$$AR=u_{abs}k. \tag{2.71}$$

Egalitatea permite explicitarea constantei $A$:

$$A=u_{abs}\frac{k}{R}=\frac{u_{abs}}{\mathcal{N}}, \tag{2.72}$$

sau

$$A=\frac{300\,u}{\mathcal{N}z_i e_0}. \tag{2.73}$$

Relația lui Einstein, permite stabilirea unor legături între coeficientul de difuzie și vîscozitatea electrolitului în care se mișcă ionii, pe de-o parte și conductibilitatea echivalentă pe de altă parte.

Asimilînd ionii cu sfere de rază $r$ și soluția de electrolit cu un mediu continuu, avînd coeficientul de vîscozitate $\eta$, forța vîscoasă ce se opune mișcării ionilor este dată de relația lui Stokes:

$$F=6\pi\eta rv, \tag{2.74}$$

unde $v$ este viteza staționară a ionilor. Ea se opune mișcării de difuzie, imprimată de forța motoare difuzivă $-\mathrm{d}\mu/\mathrm{d}x$. La echilibrarea celor două forțe se poate scrie:

$$-\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}x}=6\pi\eta rv. \tag{2.75}$$

Raportînd viteza $v$ la unitatea de forță motoare, se obține mobilitatea absolută $u_{abs}$ a ionilor:

$$u_{abs}=\frac{v}{-\mathrm{d}\mu/\mathrm{d}x}=\frac{v}{6\pi\eta rv}=\frac{1}{6\pi\eta r} \tag{2.76}$$

Eliminînd $u_{abs}$ între ecuațiile (2.76) și (2.70), avem:

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}. \tag{2.77}$$

Relația (2.77) se numește ecuația lui Stokes-Einsten; ea exprimă legătura dintre coeficientul de difuzie $D$ și cel de vîscozitate $\eta$ ce caracterizează mișcarea ionului într-o soluție de electrolit și a fost utilizată în lucrările clasice ale lui J. Perrin, consacrate determinării numărului lui Avogadro.

Folosind relația (2.76) și ecuația (2.49), se poate stabili și legătura dintre $\eta$ și $u$:

$$u = \frac{z_i e_0}{1\,800\, \pi r \eta}. \tag{2.78}$$

În sfîrșit, pentru corelarea conductibilității echivalente cu proprietățile difuzive ale soluției de electrolit, se pornește de la relația (2.59)

$$\Lambda = \mathfrak{F}(u_+ + u_-). \tag{2.59}$$

Folosind relația (2.69) pentru exprimarea mobilităților electrochimice $u_+$ și $u_-$ din ecuația (2.59), se obține:

$$\Lambda = \frac{z e_0 \mathfrak{F}}{300\, kT}(D_+ + D_-) \tag{2.79}$$

sau, după amplificarea cu $\mathfrak{N}$:

$$\Lambda = \frac{z\, \mathfrak{F}^2}{300\, RT}(D_+ + D_-) \tag{2.79 a}$$

unde $D_+$ și $D_-$ reprezintă coeficienții de difuzie ai cationului și respectiv anionului, iar produsul $\mathfrak{N}e_0 = \mathfrak{F}$ (numărul lui Faraday) este sarcina corespunzătoare unui mol de electroni, sau unui mol de ioni monovalenți. Ecuația (2.79) este cunoscută sub numele de relația lui Nernst-Einstein și arată că particulele implicate în procesul de difuzie sînt responsabile și de conductibilitatea soluției, ceea ce nu este întotdeauna adevărat. De exemplu, perechile de ioni ce se formează în soluțiile de electrolit, neavînd sarcină, nu participă la conductibilitate. Efectul, deosebit de important în solvenți neapoși, poate provoca o abatere de pînă la 20% de la lege.

O altă importantă limitare a relației lui Nernst-Einstein este cauzată de faptul că în mod riguros, coeficientul de difuzie $D$ nu este constant, ci variabil cu concentrația:

$$D = ART\left(1 + \frac{\mathrm{d}\ln f}{\mathrm{d}\ln c}\right). \tag{2.8}$$

Dacă soluția se comportă ideal, $f = 1$ și evident

$$D = ART = D_0 \tag{2.80}$$

Aceasta permite transcrierea ecuației (2.8) sub forma:

$$D = D_0\left(1 + c\frac{\mathrm{d}\ln f}{\mathrm{d}c}\right) \tag{2.81}$$

și exprimînd sub forma concisă

$$\lg f = -Ac^{1/2}, \tag{1.146}$$

relația dintre factorul de activitate și concentrație, mai rezultă

$$D = D_0\left(1 - \frac{1}{2}Ac^{1/2}\right) \tag{2.82}$$

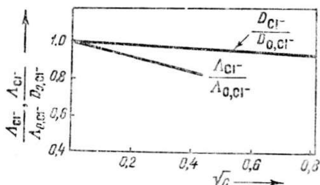



Fig. 2.12. Variaţia coeficientului de difuzie şi a conductibilităţii echivalente cu concentraţia.

Ecuaţia (2.82) arată dependenţa coeficientului de difuzie de concentraţie; comparînd-o cu ecuaţia lui K o h l r a u s c h (ec. 2.36),

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}, \tag{2.36}$$

se observă că $D$ şi $\Lambda$ nu variază la fel cu concentraţia (fig. 2.12), deoarece interacţiunile ion-ion din soluţia de electrolit au influenţe diferite asupra lor. Pe măsură ce concentraţia se apropie de zero, diferenţele se estompează din ce în ce mai mult şi ecuaţia (2.79) dobîndeşte o mai bună aplicabilitate.

Atît ecuaţia lui N e r n s t-E i n s t e i n (2.79 *a*) cît şi ecuaţia lui S t o k e s-E i n s t e i n (2.77) conţin explicit coeficientul de difuzie. Eliminîndu-l din acestea şi presupunînd că soluţia este foarte diluată, se poate ajunge la o relaţie aproximativ verificată experimental, numită regula lui W a l d e n:

$$\frac{kT}{6\pi r\eta} = \frac{300\ RT}{z\,\mathcal{F}^2}\Lambda_0. \tag{2.83}$$

Făcînd să apară produsul $\Lambda_0\eta$, se obţine:

$$\Lambda_0\eta = \frac{z\,\mathcal{F}^2 k}{1\,800\ \pi R r} \tag{2.84}$$

sau mai luînd în considerare că $\mathcal{F} = e_0\,\mathcal{N}$ şi că $R = k\,\mathcal{N}$,

$$\Lambda_0\eta = \frac{z\,\mathcal{F}\,e_0}{1\,800\ \pi}\cdot\frac{1}{r} \tag{2.85}$$

Dacă şi raza ionului solvatat în mişcare, se poate considera invariabilă în solvenţi avînd diverse vîscozităţi, ceea ce de fapt este o aproximaţie grosieră, se obţine regula lui W a l d e n:

$$\Lambda_0\eta = const. \tag{2.86}$$

Tabelul 2.10 ilustrează regula lui W a l d e n pentru un electrolit anorganic (KI), iar tabelul 2.11 pentru o serie de electroliţi organici, dizolvaţi în apă şi solvenţi organici. Regula are o apli-

*T a b e l u l 2.10*

**Ilustrarea regulii lui W a l d e n, cu KI, dizolvată în diverşi solvenţi la 25 °C**

| Solventul | $\Lambda_0$ | $\eta 10^{-3}$ | $\Lambda\eta$ |
|---|---|---|---|
| Bioxid de sulf (0 °C) | 265 | 3,94 | 1,044 |
| Acetonitril | 198,2 | 3,45 | 0,684 |
| Acetonă | 185,2 | 3,16 | 0,586 |
| Nitrometan | 124,0 | 6,11 | 0,758 |
| Metanol | 114,8 | 5,46 | 0,627 |
| Piridină (20 °C) | 71,3 | 9,58 | 0,682 |
| Etanol | 50,9 | 10,96 | 0,560 |
| Furfural | 43,1 | 14,90 | 0,642 |
| Acetofenonă | 39,8 | 16,20 | 0,644 |

*Tabelul 2.11*

**Ilustrarea regulii lui Walden cu cîţiva picraţi dizolvaţi în diverşi solvenţi, la 25 °C**

| Solventul | Picrat de | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $(CH_3)_4N$ | $(C_2H_5)_4N$ | $(nC_3H_7)_4N$ | $(C_5H_{11})_4N$ |
| Apă | 0,686 | 0,563 | 0,486 | 0,486 |
| Fenol (50 °C) | 0,590 | 0,562 | 0,487 | 0,487 |
| Acetonă | 0,591 | 0,563 | 0,500 | 0,500 |
| Metil etil cetonă | 0,579 | 0,561 | 0,503 | 0,503 |
| Acetonitril | 0,586 | 0,563 | 0,501 | 0,501 |
| Clorură de etilen | 0,587 | 0,563 | 0,489 | 0,489 |
| Nitrometan | 0,604 | 0,586 | 0,515 | 0,515 |
| Piridină | 0,666 | 0,635 | 0,652 | 0,652 |

cabilitate mulţumitoare la soluţii neapoase de electroliţi organici. Comparînd produsul $\Lambda \cdot \eta$ corespunzător soluţiei apoase cu produsele pentru solvenţi organici, se constată discrepanţe mari (tab. 2.12). Faptul nu constituie o surpriză şi e chiar previzibil, dacă se iau în considerare diferenţele dintre razele ionilor solvataţi, ca urmare a diferenţelor dintre energiile de interacţiune ion-solvent pentru solvenţi diferiţi.

*Tabelul 2.12*

**Produsul $\Lambda_0\eta$ pentru cîteva săruri dizolvate în apă, metanol şi etanol (25 °C)**

| Solventul | NaCl | KI | $(C_2H_5)_4NI$ | $(C_2H_5)_4NCl$ |
|---|---|---|---|---|
| Apa | 1,131 | 1,354 | 0,981 | 0,911 |
| Metanol | 0,529 | 0,627 | 0,678 | 0,683 |
| Etanol | 0,466 | 0,560 | 0,586 | 0,626 |

## 2.2.3 EFECTE ALE INTERACŢIUNII DINTRE IONII AFLAŢI ÎN MIŞCARE

### 2.2.3.1 Numere de transport

Difuzia şi conductibilitatea ionică au fost tratate pînă aici într-o manieră simplistă, valabilă pentru soluţii de electrolit foarte diluate ; numai în acestea este acceptabilă presupunerea că migrarea unei specii ionice nu este perturbată de celelalte specii prezente în soluţia de electrolit. La tratarea generală a problemei, aceste interferenţe se cer luate în considerare pentru a se evalua consecinţele lor asupra parametrilor ce caracterizează sistemul din punct de vedere fenomenologic.

O abordare a problemei ne-o oferă analizarea ecuației (2.78), care exprimă mobilitatea electrochimică sau viteza de migrare $u$ în funcție de sarcina și dimensiunea ionului și vîscozitatea soluției.

$$u = \frac{z_i e_0}{1\,800\,\pi\eta r}. \tag{2.78}$$

Chiar în același solvent și avînd aceeași sarcină, la concentrație și temperatură date, diverșii ioni posedă raze $r$ diferite și deci mobilități electrochimice $u$ specifice, deoarece interacțiunile ion-solvent sînt și ele specifice.

O primă consecință a inegalității mobilităților electrochimice o constituie inegalitatea curenților vehiculați de cationi ($i_+$) și anioni ($i_-$). S-a văzut că densitatea de curent $i_j$ datorată unei specii ionice $j$ este:

$$i_j = z_j F c_j u_j \mathcal{E}, \tag{2.55 a}$$

considerînd că în soluția de electrolit $z:z$ valent ($z_+ = z_- = z$) avînd concentrația $c(= c_+ = c_-)$ cîmpul este $\mathcal{E} = 1$, rezultă că:

$$i_+ \neq i_-, \tag{2.87}$$

deoarece $u_+ \neq u_-$; chiar dacă se găsesc în număr egal, cele două specii ionice contribuie diferit la transportul curentului global, deoarece mobilitățile lor electrochimice sînt diferite. Pentru a exprima cantitativ contribuția fiecărei specii ionice la transportul curentului, s-au introdus așa numitele numere de transport $t_+$ și $t_-$, definite prin fracțiunea $i_+$ sau $i_-$ din curentul total $i$, transportată de o specie:

$$t_+ = \frac{i_+}{i} \quad \text{si} \quad t_- = \frac{i_-}{i}. \tag{2.88}$$

Deoarece curentul total $i$ rezultă prin însumarea tuturor curenților parțiali,

$$i = \Sigma i_j, \tag{2.89}$$

mai rezultă că

$$\Sigma t_j = \frac{\Sigma i_j}{i} = 1. \tag{2.90}$$

Într-o soluție ce conține dizolvate de exemplu KI și LiBr, curentul vehiculat de ionul $K^+$ depinde de fracțiunile ce revin și celorlalți ioni din soluție. Constatarea este o ilustrare a interferențelor care se manifestă între diversele specii ionice prezente în soluție.

Folosind mereu ecuația (2.52*a*) pentru exprimarea explicită a densităților de curent $i_j$, rezultă că:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \tag{2.91}$$

și

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}, \tag{2.92}$$

dacă $z_+ = z_-$ și $c_+ = c_-$. În tabelul 2.13 sînt date numerele de transport ale cationilor unor săruri, în soluții apoase, 0,1$N$, la 20 °C.

*Tabelul 2.13*

**Numere de transport ale unor cationi; la 25 °C, în soluții apoase 0,1$N$**

| Electrolitul | $t_+$ |
|---|---|
| HCl | 0,83 |
| LiCl | 0,32 |
| NaCl | 0,39 |
| KCl | 0,49 |
| $KNO_3$ | 0,51 |
| $AgNO_3$ | 0,47 |
| $BaCl_2$ | 0,43 |

Să luăm ca exemplu soluția 0,1$N$ de HCl, la 25 °C, cînd mobilitățile electrochimice sînt

$$u_{H^+} = 3{,}371 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{V}^{-1},$$

$$u_{Cl^-} = 6{,}84 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}\ \text{V}^{-1}.$$

Cu aceste valori se calculează următoarele numere de transport: $t_{H^+} = 0{,}83$ și $t_{Cl^-} = 1 - 0{,}83 = 0{,}17$. Prin urmare covîrșitoarea majoritate (mai mult de 4/5) din curentul total este transportată de ionul $H^+$, de aproape 5 ori mai mobil decît ionul $Cl^-$. Să realizăm un amestec de 2 electroliți: HCl, în concentrație mult mai mică ($c = 10^{-4}N$) și LiCl în mare exces ($c = 1\ N$). De astă dată, la calcularea numerelor de transport ale ionilor din amestec ($H^+$, $Li^+$, $Cl^-$) se iau în considerare și concentrațiile lor:

$$t_{H^+} = \frac{u_{H^+} c_{H^+}}{u_{H^+} c_{H^+} + u_{Cl^-} c_{Cl^-} + u_{Li^+} c_{Li^+}} = \frac{u_{H^+} c_{H^+}}{\Sigma u_i c_i},$$

$$t_{Li^+} = \frac{u_{Li^+} c_{Li^+}}{\Sigma u_i c_i}.$$

ș.a.m.d.

Pentru a vedea proporția relativă în care ionii $H^+$ și $Li^+$ participă la transportul curentului, se exprimă raportul $t_{H^+}/t_{Li^+}$ din amestec:

$$\frac{t_{H^+}}{t_{Li^+}} = \frac{u_{H^+} c_{H^+}}{u_{Li^+}\ c_{Li^+}} = \frac{3{,}371 \cdot 10^{-3} \times 10^{-4}}{3{,}5 \cdot 10^{-4} \times 1} \approx 1 . 10^{-3}.$$

Deși mai mobil decît ionul $Li^+$ de aproape 10 ori, ionul $H^+$ nu transportă în soluție decît aproximativ a mia parte din cantitatea transportată de ionul $Li^+$, din cauza concentrației sale extrem de mici. Participarea unei specii date la conductibilitate este dependentă de concentrația celorlalte specii ionice prezente.

Întocmai ca în exemplul luat în discuție, în orice amestec de electroliți unde unul se găsește în mare exces față de ceilalți, numerele de transport ale speciilor aflate în concentrație mică devin disparente și, practic, ionii în cauză nu participă la transportul curentului. Păstrînd diferența de potențial între anumite limite, se poate realiza situația în care, pentru menținerea electroneutralității soluției, la transferul de sarcină să participe totuși componenți ale căror numere de transport sînt practic nule. Valoarea $t_j \approx 0$ denotă că specia $j$ nu se deplasează în electrolit prin migrare (sub influența unui cîmp electric) ci prin difuzie (stimulat de un gradient de concentrație). Procesului i se poate da următoarea explicație cantitativă:

Fiindcă transportul ionilor în soluţie este posibil atît prin migrare cît şi prin difuzie, fluxul total $J_j$ al ionilor este dat se suma:

$$J_j = J_C + J_D. \tag{2.93}$$

Folosind ecuaţiile (2.51) şi (2.52) termenul $J_C$ se exprimă prin egalitatea

$$J_C = \frac{i_j}{z_j \mathcal{F}} = \frac{t_j i}{z_j \mathcal{F}}, \tag{2.94}$$

iar $J_D$ cu ajutorul primei legi a lui F i c k. Deci:

$$J_j = \frac{t_j i}{z_j \mathcal{F}} - D_i \frac{\mathrm{d}c_j}{\mathrm{d}x}. \tag{2.95}$$

Din ecuaţia (2.95) rezultă că şi în cazul unui număr de transport nul, ($t_j = 0$), fluxul de ioni de specie $j$ este susţinut prin difuzia stimulată de gradientul de concentraţie generat de reacţia de transfer de sarcină de la electrod (care poate consuma sau furniza specia $j$). Situaţia este exploatată în polarografie, tehnică electroanalitică de mare importanţă; prin adăugarea unui fond electrolitic (soluţie de bază) în mare exces, destinat conducţiei, transportul speciei de analizat se realizează numai prin difuzie.

Din ecuaţia (2.95) se poate deduce o definiţie mai completă a numărului de transport. Ştiind că $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x \to 0$ atunci cînd şi $\mathrm{d}\mu/\mathrm{d}x \to 0$, rezultă că

$$t_j = \left(\frac{z_j \mathcal{F} J_j}{i}\right)_{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} = 0} = \frac{i_j}{i}. \tag{2.96}$$

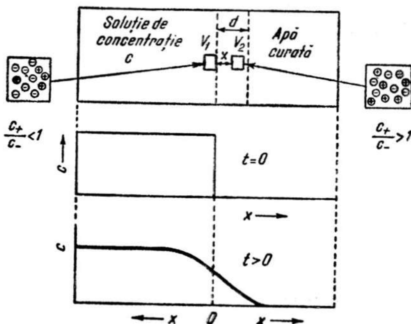
Numărul de transport se referă exclusiv la fluxul de conductibilitate adică la fluxul determinat de un cîmp electric.

### Potenţialul de difuzie

Să considerăm că o soluţie apoasă de electrolit avînd concentraţia $c$, este pusă în contact cu apă curată; din cauza gradientului de concentraţie, ionii electrolitului (de exemplu de tip 1 : 1 valent) vor năvăli în apa curată. Deoarece în general $u_+ \neq u_-$, rezultă că anionii şi cationii nu vor difuza cu aceeaşi viteză. Dacă $u_+ > u_-$, într-un interval de timp dat, în apă vor pătrunde mai mulţi cationi, iar în soluţie vor rămîne mai mulţi anioni; raportul $c_+/c_-$ nu mai este unitar în cele două medii şi asistăm la o separare a sarcinilor, soldată cu suprimarea electroneutralităţii. Dar acolo unde separarea spaţială a sarcinilor electrice devine posibilă, ia naştere o diferenţă de potenţial. Această diferenţă de potenţial se numeşte potenţial de difuzie şi este localizată la zona interfazică şi se menţine atîta vreme cît are loc difuzia ionilor de-a curmezişul planului interfazic. În funcţie de natura regiunii interfazice, potenţialul de difuzie poartă şi denumiri particulare. Astfel, în cazul pilelor de concentraţie (v. secţ. 5.4.8.5) el se mai numeşte şi potenţial de joncţiune lichidă sau simplu, potenţial de joncţiune.

Dacă ia naştere în membrana separatoare a celor două faze, potenţialul de difuzie se mai numeşte şi potenţial de membrană (v. secţ. 9.2.5) şi

Fig. 2.13. Punerea în contact a soluției de electrolit cu apa curată ($t = 0$) se soldează cu difuzia ionilor electrolitului în apă ($t > 0$). Sînt indicate profilurile concentrației de-a lungul parcursului de difuzie și separarea ionilor, în presupunerea $u_+ > u_-$.




tratarea acestuia este o chestiune mai complicată, deoarece, pe de o parte, existența unei diferențe de presiune poate produce o scurgere hidrodinamică dintr-o parte în cealaltă a membranei, iar pe de altă parte, existența unor grupări încărcate, dintre care unele sînt fixe și altele se pot schimba cu ionii soluției de electrolit (membrană schimbătoare de ioni), creează o situație echivalentă cu o sursă de ioni în interiorul membranei.

Pentru calculul potențialului de difuzie să folosim modelul schițat în figura 2.13. Datorită mobilităților ionice diferite, ionii vor tinde să se separe de-a lungul parcursului de difuzie și în cele două unități de volum considerate, așezate la distanța $x$ una de cealaltă, centrul sarcinilor pozitive nu mai coincide cu centrul sarcinilor negative. Separarea sarcinilor generează apariția unei diferențe de potențial între cele două volume unitare $V_1$ și $V_2$; diferența de potențial sau potențialul de difuzie se va opune tendinței ulterioare de separare a sarcinilor. Efectul acesta, numit efect al cîmpului electroneutru, va determina frînarea ionilor rapizi și accelerarea ionilor mai lenți, încercînd restabilirea electroneutralității în cele două zone considerate. Atunci cînd s-a atins regimul staționar accelerarea ionilor negativi mai lenți și decelerarea ionilor pozitivi inițial mai rapizi, compensează diferența dintre mobilitățile ionilor. Cîmpul electroneutru are deci rol nivelator asupra vitezelor de deplasare a ionilor.

Folosind ipoteza lui T h o m s o n, potrivit căreia principiile echilibrului termodinamic se pot aplica etapei staționare dintr-un proces ireversibil, de neechilibru, calculul potențialului de difuzie se poate efectua în felul următor.

În regim staționar, fluxul de difuzie este echilibrat de fluxul electric și deci concentrația, ca și potențialul electrostatic în zona interfazică ($x = 0$) nu vor varia în timp. Pe această bază, suma travaliului electric și al travaliului de difuzie efectuat de ionii transportați prin regiunea interfazică de grosime d$x$, este nulă. Travaliul electric corespunzător unui echivalent de sarcină (pozitivă sau negativă) este $\mathfrak{F}\mathrm{d}\psi$, unde $\mathrm{d}\psi$ este căderea de poten-

țial (de difuzie) de-a lungul distanței $dx$. Avînd în vedere că echivalentul de sarcină electrică este alcătuit din $t_+/z_+$ moli de ioni pozitivi și $t_-/z_-$ moli de ioni negativi, travaliile de difuzie vor fi de forma:

$$\frac{t_+}{z_+} d\mu_+ \text{ și respectiv } \frac{t_-}{z_-} d\mu_-$$

Deci:

$$\mathcal{F} d\psi + \frac{t_+}{z_+} d\mu_+ + \frac{t_-}{z_-} d\mu_- = 0 \tag{2.97}$$

sau, generalizînd:

$$\mathcal{F} d\psi + \Sigma \frac{t_i}{z_i} d\mu_i = 0, \tag{2.98}$$

Exprimînd explicit potențialul chimic (sau travaliul de difuzie), se mai obține:

$$-d\psi = \frac{RT}{\mathcal{F}} \Sigma \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i. \tag{2.99}$$

Pentru aflarea căderii de potențial din regiunea interfazică de grosime $d$, ecuația diferențială (2.99) trebuie integrată între limitele $x = 0$ și $x = d$.

$$-\int_{x=0}^{x=d} d\psi = -\Delta \psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}} \Sigma \int_{x=0}^{x=d} \frac{t_i}{z_i} \frac{d\ln a_i}{dx} dx, \tag{2.100}$$

sau

$$-\Delta \psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}} \Sigma \int_{x=0}^{x=d} \frac{t_i}{z_i} \cdot \frac{1}{f_{c,i}\, c_i} \frac{d(f_{c,i}\, c_i)}{dx} dx. \tag{2.101}$$

Rezolvarea integralei este condiționată de cunoașterea modului în care concentrația variază cu $x$ în zona de tranziție (interfazică), de felul în care depinde factorul de activitate $f_{c,i}$ de concentrația $c_i$ și în sfîrșit de felul în care variază numărul de transport $t_i$ cu concentrația $c_i$.

Deoarece rezolvarea matematică este extrem de dificilă în cazul general, se recurge la cîteva presupuneri simplificatoare, cum sînt: considerarea factorului de activitate $f_{c,i} = 1$ (condiții ideale), a numărului de transport constant și a unei variații liniare a concentrației cu distanța. Această din urmă condiție se exprimă prin egalitatea:

$$c_{i,x} = c_{i,0} + k_i x, \tag{2.102}$$

unde $k_i$ este o constantă. Derivata ecuației (2.102) este:

$$\frac{dc}{dx} = const. = k_i = \frac{c_{i,d} - c_{i,0}}{d}. \tag{2.103}$$

Introducînd aceste condiţii în integrala ecuaţiei (2.101), se obţine:

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}}\sum \frac{t_i}{z_i}\int\limits_{x=0}^{x=d}\frac{k_i\mathrm{d}x}{c_{i,0}+k_ix}. \tag{2.104}$$

Să observăm că numărătorul raportului de sub semnul integralei se mai poate exprima şi în felul următor:

$$k_i\mathrm{d}x = \mathrm{d}(c_{i,0}+k_ix), \tag{2.105}$$

cînd integrala devine imediată:

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}}\sum \frac{t_i}{z_i}\int\limits_{x=0}^{x=d}\frac{\mathrm{d}(c_{i,0}+k_ix)}{c_{i,0}+k_ix} = \frac{RT}{\mathcal{F}}\sum \frac{t_i}{z_i}\left[\ln(c_{i,0}+k_ix)\right]_0^d, \tag{2.106}$$

sau

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}}\sum \frac{t_i}{z_i}\ln\frac{c_{i,d}}{c_{i,0}}. \tag{2.107}$$

Aceasta este ecuaţia lui P l a n c k-H e n d e r s o n, folosită pentru calcularea potenţialului de difuzie sau de joncţiune lichid-lichid; în cazul particular al unui electrolit de tip 1 : 1, ea se reduce la forma:

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}}(t_+ - t_-)\ln\frac{c_{i,d}}{c_{i,0}}, \tag{2.108}$$

sau

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}}(2t_+ - 1)\ln\frac{c_{i,d}}{c_{i,0}}, \tag{2.108 a}$$

deoarece $t_+ + t_- = 1$ sau şi

$$\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}}(2t_+ - 1)\ln\frac{c_{i,d}}{c_{i,0}}. \tag{2.108 b}$$

Ecuaţia P l a n c k-H e n d e r s o n este relativ bine verificată în practică, în soluţii nu prea concentrate.

### 2.2.4 TRANSPORTUL IONILOR ÎN SOLUŢIE ŞI TEORIA LUI DEBYE ŞI HÜCKEL

De multe ori în tratarea problemelor legate de migrarea ionilor s-au neglijat interacţiunile care determină apariţia norului ionic în jurul ionului central. Aproximarea este numai atunci justificată cînd densitatea ionilor în nor este atît de redusă încît efectele lor asupra ionului central sînt disparente. Pe de altă parte, atunci cînd s-a schiţat teoria lui D e b y e şi H ü c k e l s-a trecut cu vederea mişcarea proprie a ionului central, şi în scopul analizării situaţiei, nu s-au luat în considerare decît proprietăţile de echilibru ale ansamblului ion central-nor ionic. Este clar că o bună reflectare a realităţii se obţine numai dacă ansamblul ion-nor ionic se

tratează ca un tot unitar, deoarece atmosfera sau norul ionic însoţeşte ionul central în tot timpul voiajului său în soluţia de electrolit, indiferent de forţa motoare care-l animă. Pe această cale se poate explica dependenţa de concentraţie a conductibilităţii şi a unor mărimi ce servesc la exprimarea ei. Dependenţa de concentraţie a conductibilităţii se poate exprima cu ajutorul legii lui K o h l r a u s c h

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}, \tag{2.36}$$

iar conductibilitatea echivalentă $\Lambda$ poate fi exprimată şi prin intermediul mobilităţilor electrochimice $u_+$ şi $u_-$:

$$\Lambda = \mathscr{F}(u_+ + u_-). \tag{2.59}$$

Nu există nici un motiv care să ne împiedice a considera că şi $\Lambda_0$ se poate exprima printr-o egalitate similară:

$$\Lambda_0 = \mathscr{F}(u_{0,+} + u_{0,-}). \tag{2.109}$$

Combinarea ecuaţiilor (2.36), (2.59) şi (2.109) conduce la egalitatea:

$$(u_+ + u_-) = (u_{0,+} + u_{0,-}) - \frac{A}{\mathscr{F}}\,\frac{1}{2}\left(\sqrt{c_+} + \sqrt{c_-}\right), \tag{2.110}$$

dacă electrolitul este de tip $z:z$ valent. Ecuaţia (2.110) se poate descompune astfel încît să se evidenţieze contribuţiile ionilor de un anumit semn:

$$u_+ = u_{0,+} - B\sqrt{c_+} \tag{2.111}$$

şi

$$u_- = u_{0,-} - B\sqrt{c_-}, \tag{2.112}$$

unde $B = \dfrac{A}{2\mathscr{F}}$.

Ecuaţiile (2.111) şi (2.112) exprimă, empiric, efectul concentraţiei asupra mobilităţilor electrochimice. Ele arată că influenţa concentraţiei asupra vitezelor de migrare este cu atît mai pronunţată cu cît este mai mare concentraţia electrolitului. Or, creşterea concentraţiei atrage după sine înteţirea interacţiunilor ion-ion. De aceea, pentru a înţelege dependenţa conductibilităţii de concentraţie, trebuie analizate efectele ion-atmosferă ionică şi încorporate în abordarea atomistă a conductibilităţii ionice. Pe această cale se ajunge la efectul cîmpului de relaxare şi efectul electroforetic, două condiţionări principale pentru dependenţa de concentraţie a conductibilităţii.

Să ne ocupăm mai întîi de efectul cîmpului de relaxare.

În absenţa vreunei forţe motoare aplicate din exterior, simetria norului ionic este sferică, deoarece cîmpul coulombian se caracterizează printr-o asemenea simetrie. Intervenţia unei forţe exterioare (prin aplicarea unui cîmp electric sau a unui cîmp de potenţial chimic) distruge simetria sferică şi introduce o direcţie privilegiată în spaţiu şi anume, direcţia de deplasare a fluxului ionic de conductibilitate sau de difuzie. Funcţia de distribuţie, care măsoară probabilitatea de localizare a unui anumit ion într-un element de volum dat, devine asimetrică; probabilitatea încetează să depin-

dă numai de distanţă, devenind dependentă şi de direcţia în care se găseşte elementul de volum faţă de direcţia de mişcare a ionului. Problema tratării distribuţiei ionice asimetrice şi prevederea implicaţiilor pe care le are aceasta asupra cîmpului electric din jurul ionului în mişcare, este dificilă din punct de vedere matematic. De aceea se va alege o cale mai simplă, oferită de metoda relaxării, care constă în analiza răspunsului dependent de timp pe care-l dă sistemul care a fost deranjat dintr-o stare oarecare de echilibru, prin aplicarea unui stimulent oarecare, exterior. Metoda are o largă utilizare în tehnica de cercetare a cineticii de electrod (v. secţ. 5).

Să considerăm ionul central deplasat la un moment dat din poziţia sa. Simetria sferică iniţială a norului se restaurează numai dacă ionii şi moleculele de apă din nor se regrupează imediat în jurul noii poziţii a ionului central. Evident, acest lucru este posibil numai dacă mişcările pentru refacerea norului sferic sînt instantanee, lipsite de rezistenţe de frecare, ceea ce în realitate nu se întîmplă; restabilirea simetriei sferice este un proces caracterizat printr-o viteză oarecare finită şi prin urmare necesită un timp finit (cca $10^{-6}$s în soluţie diluată). Din cauza aceasta se înregistrează o rămînere în urmă a norului; în trena ionului central norul se destramă din cauza agitaţiei termice, care nu mai este contracarată de cîmpul electrostatic al ionului central dezertor, pe cînd în frontul de mişcare al ionului, norul se construieşte mereu. O primă consecinţă este apariţia norului de simetrie ovoidă (fig. 2.14), în care centrul sarcinilor pozitive nu mai coincide cu acela al sarcinilor negative şi care este responsabil de apariţia unui cîmp electrostatic între ion şi norul ionic. Deoarece cîmpul acesta provine de pe urma relaxării (sau destrămării) norului în urma ionului în mişcare şi continua lui refacere în faţa ionului, el se mai numeşte şi cîmp de relaxare. Orientarea lui este pe direcţia de deplasare a ionului, dar în sens contrar, astfel că efectul său direct asupra ionului constă în întîrzierea mişcării lui.

Cîmpul electric exterior acţionează nu numai asupra ionului central ci şi asupra norului avînd sarcină opusă; din acest motiv, ionul şi norul vor manifesta tendinţa de a se mişca în sens contrar. În mişcarea sa, norul ionic va încerca să antreneze tot ansamblul de molecule de solvent şi chiar ionul central, ceea ce produce asupra acestuia din urmă un al doilea efect de frînare, numit efect electroforetic, amintind migrarea într-un cîmp electric a particulelor coloide ale căror dimensiuni (1 — 1 000 nm) sînt comparabile cu dimensiunile unor nori ionici din soluţii de diluţie mijlocie ($10^{-3}M : r \cong 10$ nm).

Prin urmare, la tratarea riguroasă a migrării ionilor într-un cîmp electric, trebuie să se aibă în vedere, pe lîngă forţa electrică $F_0$ derivată din acesta, şi forţele electroforetică $F_E$ şi de relaxare $F_R$:

$$F = F_0 - (F_E + F_R), \tag{2.113}$$

unde $F$ este forţa rezultantă. Corespunzător, viteza de deplasare netă $v$ a ionului, va fi

$$v = v_0 - (v_E + v_R). \tag{2.114}$$

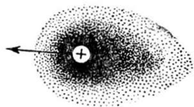


Fig. 2.14. Norul ionic ovoid din jurul ionului în mişcare.

Neglijînd forma asimetrică a norului şi considerînd că ionul „central" este antrenat în mişcarea norului, viteza electroforetică $v_E$ se calculează pe baza presupunerii că, în regim staţionar forţa electrostatică $ze_0 \mathcal{E}/300$ care acţionează asupra norului, echilibrează forţa S t o k e s:

$$\frac{ze_0 \mathcal{E}}{300} = 6\pi\eta\chi^{-1} v_E, \tag{2.115}$$

de unde:

$$v_E = \frac{ze_0}{6\pi\eta\chi^{-1}} \frac{\mathcal{E}}{300}. \tag{2.116}$$

Calculul forţei de relaxare $F_R$ este mai complicat şi nu se reproduce decît expresia finală, obţinută de O n s a g e r :

$$F_R = \frac{ze_0^3 \chi}{6DkT} \frac{\mathcal{E}}{300} \omega, \tag{2.117}$$

unde

$$\omega = |z_+ z_-| \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \tag{2.118}$$

şi

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{z_+ + |z_-|} \cdot \frac{\Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}}{z_+ \Lambda_{0,+} + |z_-| \Lambda_{0,-}}. \tag{2.119}$$

În cazul unui electrolit 1 : 1 valent, $q = \frac{1}{2}$, iar $\omega = \frac{z^2}{1 + \frac{1}{\sqrt{2}}}$. Deoarece

conform ecuaţiei (2.45)

$$v_R = u_{0,abs} F_R \tag{2.45 a}$$

unde $u_{0,abs}$ este mobilitatea absolută în cîmpul electric aplicat, se obţine:

$$v_R = u_{0,abs} \frac{ze_0^3 \chi}{6DkT} \frac{\mathcal{E}}{300} \omega \tag{2.120}$$

şi introducînd mobilitatea electrochimică $u_0$ (v. ec. 2.49), se ajunge la expresia:

$$v_R = \frac{u_0 e_0^2 \chi}{6DkT} \mathcal{E}, \tag{2.121}$$

$u_0$ este mobilitatea electrochimică în absenţa efectelor electroforetic şi de relaxare.

Dispunem acum de expresiile vitezelor $v_E$ şi $v_R$ pe care să le înlocuim în ecuaţia (2.114):

$$v = v_0 - \left(\frac{ze_0}{6\pi\eta} + \frac{300\, u_0 e_0^2 \omega}{6DkT}\right) \frac{\chi}{300} \mathcal{E}. \tag{2.122}$$

Dacă ecuația (2.122) se împărțește cu $\mathscr{E}$, conform ecuației (2.48) se obțin mobilitățile electrochimice:

$$u = u_0 - \left(\frac{ze_0}{6\pi\eta} + \frac{300u_0e_0^2\omega}{6Dkt}\right)\frac{\chi}{300}. \quad (2.123)$$

Relația demonstrează că $u$ este variabil cu concentrația ($c^{1/2}$ prin intermediul parametrului $\chi$. Pe măsură ce concentrația tinde spre zero, tinde să se anuleze și $\chi$, astfel că la limită avem:

$$\lim u_{c\to 0} = u_0. \quad (2.124)$$

Deci $u_0$ apare ca mobilitate electrochimică la diluție infinită (sau concentrație nulă). Variația sa cu rădăcina patrată a concentrației, așa cum se găsise empiric (v.ec. 2.111 și 2.112), este justificată teoretic. Fiind exprimate nemijlocit cu ajutorul mobilităților electrochimice, și numerele de transport vor înregistra o dependență de concentrație (v.tab. 2.14).

*Tabelul 2.14*

**Variația numerelor de transport $t_+$ cu concentrația electrolitului, la 25 °C**

| Electrolitul | Concentrația (*N*) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1 |
| HCl | 0,825 | 0,826 | 0,829 | 0,831 | 0,834 | — | — |
| LiCl | 0,329 | 0,326 | 0,321 | 0,317 | 0,311 | 0,300 | 0,287 |
| NaCl | 0,392 | 0,390 | 0,387 | 0,385 | 0,382 | — | — |
| KCl | 0,490 | 0,490 | 0,490 | 0,490 | 0,489 | 0,489 | 0,488 |

Scriind ecuația (2.123) pentru specii ionice determinate (cation și anion), se obțin expresiile mobilităților electrochimice $u_+$ și respectiv $u_-$. Înlocuirea lor în ecuația (2.59) permite apoi regăsirea pe cale teoretică, a ecuației, (2.37), empirice, a lui K o h l r a u s c h.

Astfel, pentru un electrolit simetric $z:z$, unde $z_+ = z_- = z$ și $z_+ + z_- = 2z$,

$$\Lambda = \mathscr{F}(u_+ + u_-) =$$

$$= \mathscr{F}(u_{0,+} + u_{0,-}) - \left[\frac{ze_0\mathscr{F}\chi}{900\pi\eta} + \frac{e_0^2\chi\omega}{6DkT}(u_{0,+} + u_{0,-})\right], \quad (2.125)$$

comparînd cu ecuația (2.37), rezultă:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c} \quad (2.126)$$

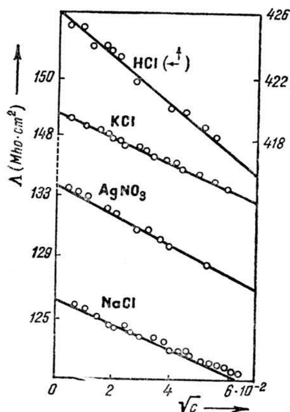
sau și:

$$\Lambda = \Lambda_0 - const\sqrt{c}, \quad (2.126\ a)$$

unde s-au notat:

$$A = \frac{ze_0\mathscr{F}}{900\pi\eta}\left(\frac{\pi z^2e_0^2\mathscr{N}}{125DkT}\right)^{1/2};\ B = \frac{e_0^2\omega}{6DkT}\left(\frac{\pi ze_0\mathscr{N}}{125DkT}\right)^{1/2} \text{ și}$$

$$\chi = \left(\frac{8\pi z^2e_0^2c}{DkT}\right)^{1/2}\left(\frac{\mathscr{N}}{1\,000}\right)^{1/2}.$$



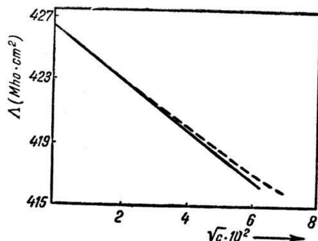




Fig. 2.16. Abaterea de la prevederile ecuației (2.126), pentru variația conductibilității echivalente cu $\sqrt{c}$, la HCl (— — — măsurători experimentale).

Fig. 2.15. Variația conductibilității echivalente cu $\sqrt{c}$, observată experimental (0) și prezisă teoretic (—) de ecuația (2.126).

Ecuația (2.126) este numită și ecuația D e b y e-H ü c k e l-O n s a g e r; cele două constante $A$ și $B$ sînt complet determinate, la un tip de electrolit dat, de temperatura, vîscozitatea și constanta dielectrică a soluției, precum și de constantele universale $e_0$ și $k$. Confruntată cu un mare număr de soluții apoase, ea a dat o bună satisfacție în domeniul concentrațiilor $c < 10^{-3}N$ (v.fig. 2.15 și 2.16; v. tab. 2.15). Ecuația lui D e b y e-H ü c-

*Tabelul 2.15*

**Comparație între valorile experimentale și cele teoretice ale constantei din ecuația (2.126 *a*), în soluție apoasă la 25°C.**

| Electrolitul | Constanta | |
|---|---|---|
| | experimentală | calculată |
| $Ba(NO_3)_2$ | 160,7 | 150,5 |
| $MgCl_2$ | 144,1 | 145,6 |
| $K_2SO_4$ | 140,3 | 159,5 |
| KBr | 87,9 | 80,2 |
| $NaNO_3$ | 82,4 | 74,3 |
| LiCl | 81,1 | 72,7 |
| CsCl | 76,0 | 80,5 |

k e l-O n s a g e r rămîne o expresie corespunzătoare tangentei în origine la curba experimentală $\Lambda$-$\sqrt{c}$. Tabelul 2.16 cuprinde valorile constantelor

*A* şi *B* calculate la temperatura de 25°C, pentru un electrolit 1 : 1 valent în diverşi solvenţi.

*Tabelul 2.16*

**Constantele *A* şi *B* din ecuaţia (2.126) pentru electrolit 1 : 1 valent, la 25°C**

| Solventul | *A* | *B* |
|---|---|---|
| Metanol | 156,1 | 0,923 |
| Nitrometan | 125,1 | 0,708 |
| Etanol | 89,7 | 1,83 |
| Apă | 60,20 | 0,229 |
| Nitrobenzen | 44,2 | 0,776 |
| Acetonă | 32,8 | 1,63 |

Teoria lui Debye-Hückel-Onsager se poate folosi pentru explicarea conductibilităţii soluţiilor de electroliţi, dar fiind bazată pe acelaşi model ca şi teoria lui Debye şi Hückel asupra proprietăţilor de echilibru (de exemplu factor de activitate ş.a.)., nu ne putem aştepta la o extindere a valabilităţii ei dincolo de limita soluţiilor diluate. În soluţiile concentrate, unde distanţele interionice ajung comparabile cu dimensiunile ionilor, ne vedem obligaţi să apelăm mai de grabă la modele de grupări ionice sau chiar la o cuasi-structură reticulară. O asemenea abordare a problemei conductibilităţii este întîlnită şi la topiturile saline.

## 2.2.5 ASPECTE LEGATE DE CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A UNOR SOLUŢII NEAPOASE DE ELECTROLIŢI REALI

Ecuaţia lui Debye-Hückel-Onsager nu conţine nici o constantă particulară vreunui solvent dat şi ne aşteptăm ca ea să fie verificată şi în soluţii neapoase, deşi trecerea de la apă la un solvent neapos este însoţită de modificări esenţiale ale unor mărimi cum sînt constanta dielectrică, vîscozitatea şi raza ionului solvatat. Ca o consecinţă, mobilităţile ionilor la diluţie infinită, valoarea pantei curbei $\Lambda$- $\sqrt{c}$ (ec. 2.126*a*) şi concentraţia ionilor liberi, neasociaţi, vor varia atunci cînd se va trece de la o soluţie apoasă la una neapoasă. Figura 2.17 ilustrează aplicarea ecuaţiei Debye-Hückel-Onsager la o serie de sulfocianuri alcaline, dizolvate în metanol.

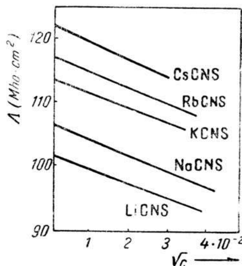


Fig. 2.17. Variaţia conductibilităţii echivalente cu concentraţia unor sulfocianuri alcaline în metanol.

Ca şi în soluţie apoasă, la diluţie infinită, nu se fac simţite efectele

electroforetic și de relaxare. Dacă raza ionului solvatat nu depinde de solvent, este aplicabilă regula lui W a l d e n (v. tab. 2.10 și 2.11).

Uneori, modificările de rază ale ionilor solvatați reflectă schimbările de dimensiune ale moleculelor de solvatare. Acest fapt este evident, de exemplu, în seria de solvenți apă-metanol-etanol, unde efectul razei crescătoare asupra conductibilității limită $\Lambda_0$ depășește efectul compensator al vîscozității (ec. 2.85) astfel că produsul $\Lambda_0\eta$ scade de la soluția apoasă la cea de etanol (v. tab. 2.12). De aceea, în locul formei simple, exprimate de ecuația (2.85) este mai recomandabilă utilizarea formei generalizate:

$$u_0 r\eta = const, \tag{2.127}$$

unde $r$ este raza ionului solvatat.

Datorită unor constante dielectrice în general mai mici decît a apei, solvenții organici facilitează intensificarea interacțiunilor ion-ion și micșorează valorile conductibilității echivalente $\Lambda$ sau specifice $\lambda$ ale aceluiași electrolit, în comparație cu valoarea corespunzătoare soluției apoase (tab. 2.17). Acest fapt constituie un aspect negativ al soluțiilor neapoase, deoarece pierderile prin efect joule la trecerea unui curent de intensitate $I$ printr-un sistem electrochimic (celulă de electroliză sau pilă galvanică) depind de produsul $I^2R$, iar rezistența $R$ la rîndul ei, variază invers proporțional cu conductivitatea $\lambda$ a soluției.

*T a b e l a 2.17*

**Conductivitatea $\lambda$ (Mho. $cm^{-1}$) a unor soluții apoase și neapoase, la 25°C**

| Electrolit | $c$(moli/l) | $\lambda$(Mho·$cm^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | apă | metanol | etanol | $n$-propanol |
| HCl | $10^{-1}$ | $3,913\cdot10^{-2}$ | $1,225\cdot10^{-2}$ | $3,543\cdot10^{-3}$ | $8,80\cdot10^{-4}$ |
| NaCl | $10^{-2}$ | $1,185\cdot10^{-3}$ | $7,67\cdot10^{-4}$ | — | — |
| KCl | $10^{-2}$ | $1,413\cdot10^{-3}$ | $8,23\cdot10^{-4}$ | — | — |

Concentrația $c$ care apare în ecuația D e b y e-H ü c k e l-O n s a g e r reflectă densitatea ionilor care există în stare liberă, neasociată în soluție apoasă; numai atunci cînd toți ionii din rețeaua cristalină a electrolitului s-au solvatat și stabilizat sub formă de ioni liberi și participă la transportul curentului, concentrația $c$ este egală cu concentrația analitică $c_a$ a electrolitului. Dacă în soluții se formează asociate ionice, $c \neq c_a$. Dar se știe că formarea perechilor ionice este condiționată de raportul în care stau parametrul dimensional **a** și parametrul $q$ al lui B j e r r u m (v. secț. 1.2.5); dacă $\mathbf{a} < q$ este satisfăcută condiția formării perechilor de ioni, iar dacă $\mathbf{a} > q$, ionii rămîn neasociați. Cum $q$ depinde invers proporțional de constanta dielectrică $D$, rezultă că înlocuirea apei cu un solvent organic, favorizează creșterea parametrului $q$. Cum parametrul dimensional **a** nu crește întotdeauna în aceeași măsură, rezultă condiții favorabile pentru asocierea ionică și micșorarea simultană a densității ionilor liberi duce în final la micșo-

rarea conductibilității. Pentru corelarea conductibilității cu asocierea ionilor se poate pleca de la expresia constantei de asocierea (ec. 1.164):

$$K_A = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \frac{1}{c_a} \frac{f_P}{f_\pm^2},$$

unde $\theta$ este fracția de asociere. Întrucît perechile ionice neutre nu sînt angajate în interacțiunile ion-ion, responsabile pentru abaterea de la unitate a factorului de activitate, nu este hazardată presupunerea $f_P \approx 1$. Pe baza ei, ecuația (1.164) ia forma simplificată:

$$K_A = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \frac{1}{f_\pm^2 c_a}. \qquad (2.128)$$

Să exprimăm, cu ajutorul ecuației (2.57) conductivitatea soluției neapoase:

$$\lambda = z\,\mathcal{F}\,(u_+ + u_-)c \qquad (2.57)$$

și să înmulțim membrul drept cu raportul $c_a/c_a$:

$$\lambda = z\,\mathcal{F}\,(u_+ + u_-)\frac{c}{c_a}\,c_a \qquad (2.58)$$

Să introducem relația dintre fracția de ioni liberi $c/c_a$ și fracția de asociere $\theta$:

$$\frac{c}{c_a} = 1 - \theta. \qquad (2.129)$$

Înlocuind astfel fracția de ioni liberi în ecuația (2.58), se obține:

$$\lambda = z\,\mathcal{F}\,(u_+ + u_-)(1-\theta)c_a, \qquad (2.130)$$

sau

$$\Lambda = \frac{\lambda}{zc_a} = \mathcal{F}\,(u_+ + u_-)(1-\theta). \qquad (2.131)$$

În lipsa asocierii ($\theta = 0$), se poate defini mărimea:

$$\Lambda_{\theta=0} = \mathcal{F}\,(u_+ + u_-). \qquad (2.132)$$

Făcînd raportul ultimelor două ecuații, se obține:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\theta=0}} = 1 - \theta \qquad (2.133)$$

și gradul de asociere este:

$$\theta = 1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\theta=0}}. \qquad (2.134)$$

Folosind egalitățile (2.133) și (2.134) pentru înlocuirea diferenței $1-\theta$ și a lui $\theta$ în ecuația (2.128), după rearanjarea acesteia avem:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_{\theta=0}} + \frac{K_A f_\pm^2}{\Lambda_{\theta=0}^2} \cdot \Lambda c_a. \qquad (2.135)$$

Ecuaţia (2.135) corelează conductibilitatea echivalentă cu concentraţia analitică, dar conţine mărimea nedeterminată $\Lambda_{\theta=0}$. Eliminarea ei este posibilă prin combinarea relaţiilor (2.130) şi (2.132):

$$\Lambda_{\theta=0} = \frac{\lambda}{z[(1 - \theta)c_a]} \cdot \quad (2.136)$$

Deci $\Lambda_{\theta=0}$ reprezintă conductibilitatea echivalentă a unei soluţii care are concentraţia $c_a(1 - \theta)$, în loc de $c$. La concentraţii mici, conductibilitatea echivalentă poate fi exprimată cu ecuaţia Debye-Hückel-Onsager, introducînd însă în locul concentraţiei $c$, produsul $c_a(1 - \theta)$:

$$\Lambda_{\theta=0} = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{(1 - \theta)c_a}. \quad (2.137)$$

Se poate demonstra că

$$\Lambda_{\theta=0} = \Lambda_0 Z, \quad (2.138)$$

unde

$$Z = 1 - z\{1 - z[1 - z(.....)^{-1/2}]^{-1/2}\}^{-1/2}, \quad (2.139)$$

cu

$$Z = \frac{(A + B\Lambda_0)\sqrt{c_a(1 - \theta)}}{\Lambda_0^{3/2}}. \quad (2.140)$$

Introducînd în (2.135) valoarea lui $\Lambda_{\theta=0}$ dată de ecuaţia (2.138), se obţine relaţia:

$$\frac{Z}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{K_A}{\Lambda_0^2}\frac{\Lambda f_\pm^2}{Z} \cdot c_a. \quad (2.141)$$

Rezultatul este vrednic de subliniat, deoarece în locul unei variaţii liniare în $c^{1/2}$, cum găsise deja Kohlrausch pentru soluţiile apoase, $\Lambda$ soluţiilor neapoase variază liniar cu concentraţia $c$; panta curbei este $K_A/\Lambda_0^2$, iar ordonata la origine $\Lambda_0^{-1}$, dacă se foloseşte pentru reprezentare un sistem $Z/\Lambda$ în funcţie de $\Lambda f_\pm^2 c_a/Z$. Figura 2.18 ilustrează relaţia (2.141) pentru soluţiile a trei acizi halogenhidrici în etanol.

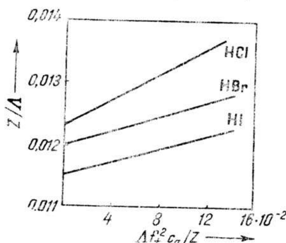



Fig. 2.18. Variaţia liniară a raportului $Z/\Lambda$ în funcţie de $f_\pm^2 c_a/Z$ la soluţii neapoase de electroliţi (ec. 2.141).

Dacă valoarea constantei dielectrice coboară sub 10, se creează condiţi favorabile pentru formarea nu numai a perechilor ci şi a tripleţilor ionici; pe măsură ce concentraţia creşte, conductibilitatea în asemenea soluţii scade treptat, atinge un minim şi devine din nou crescătoare, trecînd

printr-un maxim (fig.2.19). Formarea perechilor, electric neutre şi deci neparticipante la conducţia curentului este responsabilă pentru scăderea iniţială de conductibilitate. Pe măsură ce concentraţia creşte, formarea perechilor este treptat înlocuită de constituirea unor tripleţi ionici, care posedă sarcină, participă la transportul curentului prin soluţie şi măresc conductibilitatea soluţiei. Atingerea unui maxim şi scăderea ulterioară de conductibilitate înregistrată la concentraţii şi mai mari se datorează probabil formării unor asociate superioare (de ex. cuadrupleţi). În tabelul 2.18 sînt date constantele dielectrice şi temperaturile de fierbere ale unor solvenţi neapoşi. În general, la trecerea de la soluţii apoase la soluţiile neapoase ale electroliţilor reali, se constată o scădere substanţială a conductivităţii $\lambda$ şi o scădere mai puţin pronunţată a conductibilităţii echivalente limită $\Lambda_0$.

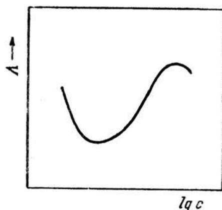



Fig. 2.19. Variaţia neaşteptată a conductibilităţii în solvenţi neapoşi avînd constantă dielectrică mică ($<10$).

*Tabelul 2.18*

**Constantele dielectrice şi temperaturile de fierbere ale unor solvenţi neapoşi**

| Solventul | $D$ | $T_f$(°C) | Solventul | $D$ | $T_f$(°C) | Solventul | $D$ | $T_f$(°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pentan | 1,8 | 33 | Cloroform | 4,81 | 60 | Alcool butilic | 17,10 | 118 |
| Ciclohexan | 2,02 | 80 | Brombenzen | 5,40 | 154 | Alcool propilic | 20,10 | 98 |
| Dioxan | 2,21 | 105 | Acetat de etil | 6,02 | 76 | Metanol | 32,80 | 65 |
| Toluen | 2,38 | 110 | Acid acetic gl. | 6,15 | 118 | Sulfat de dimetil | 42,60 | 188 |
| Eter propilic | 3,40 | 90 | Piridina | 12,3 | 115 | Formamidă | 109,50 | 211 |

Dacă se are în vedere obţinerea unor bune conductivităţi, în soluţii neapoase, este preferabilă alegerea unui electrolit potenţial care interacţionează chimic cu solventul (v. secţ. 2.2.6).

Înainte de a încheia această secţiune, trebuie menţionate efectele frecvenţelor înalte şi a cîmpurilor electrostatice intense asupra conductibilităţii.

Nu mult după elaborarea modelului norului ionic, D e b y e şi F a l k e n h a g e n au lansat ipoteza că electroliţii ar trebui să manifeste o exaltare de conductibilitate dacă măsurătorile s-ar efectua în curent alternativ de înaltă frecvenţă, deoarece efectul cîmpului de relaxare ar fi mult micşorat. S-a menţionat că în soluţii diluate timpul necesar pentru refacerea norului ionic este de ordinul microsecundei. Făcînd frecvenţa curentului alternativ să se apropie de frecvenţa de oscilaţie a ionului central,

deformarea atmosferei de sarcină în jurul ionului în mişcare nu se poate desăvîrşi, iar efectul de întîrziere ce i se datorează, este micşorat.

Ipoteza a fost demonstrată experimental; la curenţi avînd lungimea de undă de cîţiva cm, efectul cîmpului de relaxare este aproape nul. Aceasta constituie încă o verificare strălucită a teoriei despre interacţiunea ion-ion, dar măsurătorile sînt dificile din cauza efectelor extrem de mici care se măsoară.

Conductibilitatea soluţiilor de electrolit este de asemenea influenţată de cîmpuri electrice intense (efect W i e n). În cîmpuri de ordinul a $10^5$ V/cm, ionii care în mod obişnuit sînt stimulaţi de viteze de cîţiva cm/h, ating viteze de ordinul metrilor pe sec. În aceste condiţii brutale, ionul este pur şi simplu smuls din atmosfera sa, iar efectul cîmpului de relaxare este suprimat. O n s a g e r şi W i l s o n au arătat că din cauza unui efect remanent electroforetic, destul de mic, conductibilitatea echivalentă (sau mobilitatea ionică relativă), măsurată la concentraţii obişnuite, ar trebui să se apropie simţitor de valoarea limită $\Lambda_0$ sau $\Lambda_{0,\pm}$.

Pentru evitarea inconvenientelor generate de căldura ce s-ar degaja prin efect joule în soluţia în care s-au creat cîmpuri electrice atît de mari, verificarea s-a făcut folosind curenţii obţinuţi la descărcarea unor condensatori. Mai nou se apelează la tehnica curentului pulsator. Indiferent de tehnica utilizată, rezultatele experimentale au confirmat teoria.

Este interesant că efectul unor cîmpuri electrice foarte intense nu se limitează numai la accelerarea ionilor, ci şi la descompunerea unor perechi ionice. De exemplu în asemenea cîmpuri electrice, fracţia de asociere în soluţii foarte diluate de $ZnSO_4$ scade de la 3,1% la numai 6‰. În aceste condiţii şi factorii de activitate devin practic unitari.

### 2.2.6 DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A CONDUCTIBILITĂŢII SOLUŢIILOR DE ELECTROLIŢI

Conductibilitatea este definită prin valoarea reciprocă a rezistenţei şi de aceea, măsurătorile de conductibilitate se reduc la măsurători de rezistenţă. Montajul folosit în acest scop este puntea de rezistenţă a lui W h e a t s t o n e (fig. 2.20), alcătuită din două rezistenţe variabile $R_1$ şi $R_2$, rezistenţa etalon $R$ şi rezistenţa de măsurat $R_x$. Aplicînd o diferenţă de potenţial între punctele $C$ şi $D$, prin ramurile $CAD$ şi $CBD$ se scurg curenţi de intensitate diferită. Galvanometrul $G$ branşat între punctele $A$ şi $B$ serveşte la echilibrarea punţii; indicatorul lui revine la zero atunci cînd punctele $A$ şi $B$ se găsesc la aceeaşi tensiune. În aceste condiţii putneae este chilibrată şi permite calcularea rezistenţei necunoscute $R_x$, prin aplicarea legii lui Ohm celor

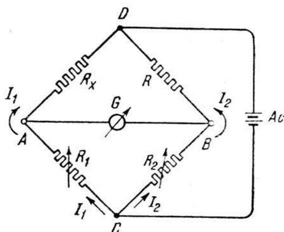


Fig. 2.20. Puntea de rezistenţe a lui W h e a t s t o n e.

4 ramuri ale circuitului punţii

$$R_1I_1 = R_2I_2 \qquad (2.142)$$

şi

$$R_xI_1 = RI_2 \qquad (2.143)$$

Făcînd raportul celor două egalităţii se obţine a patra proporţională $R_x$.

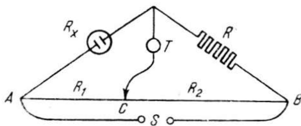



Fig. 2.21. Puntea lui Kohlrausch.

$$R_x = R\frac{R_1}{R_2}\cdot \qquad (2.144)$$

Alimentarea punţii cu curent continuu, avantajoasă în cazul conductorilor de specia întîi, nu este indicată la măsurătorile cu soluţii de electroliţi (conductori de specia a doua), din cauza polarizării electrozilor, soldată cu variaţia rezistenţei. În locul curentului continuu se utilizează curent alternativ avînd frecvenţa destul de înaltă şi nedistorsionată.

În acest caz puntea trebuie echilibrată în raport cu capacitatea şi inducţia, pentru a realiza curentul nul din galvanometru. Cum în realitate acest lucru nu este realizabil, echilibrul punţii este indicat de fapt de un curent minim şi nu de valoarea sa nulă. Fiind sensibile la variaţiile de temperatură, măsurătorile de conductibilitate trebuie efectuate în condiţii de strictă constanţă a temperaturii, utilizîndu-se un termostat.

Figura 2.21 reproduce o modificare a punţii lui Wheatstone, datorită lui Kohlrausch, foarte răspîndită în măsurătorile de laborator. Ea constă dintr-un fir calibrat $AB$, ale cărui capete se leagă la secundarul $S$ al unei bobine de inducţie sau la un oscilator electronic; $R_x$ reprezintă celula de conductibilitate, în care se introduce soluţia de cercetat, iar $R$ rezistenţa etalon. Ca instrument de zero, în locul galvanometrului de curent alternativ se poate utiliza şi un telefon $T$ cu căşti; modificarea rezistenţelor $R_1$ şi $R_2$ se obţine prin deplasarea cursorului $C$ al punţii cu fir. Punţii lui Kohlrausch se pot aduce o serie de îmbunătăţiri, pentru a satisface pretenţiile unor măsurători de mare precizie.

Celulele sau vasele de conductibilitate au forme variate (fig. 2.22) în funcţie de destinaţie: titrări conductometrice, măsurători cu soluţii mai diluate sau mai concentrate etc. Deoarece distanţa interelectrodică, precum şi suprafaţa electrozilor sînt variabile, constanta de rezistenţă a vasului trebuie determinată în prealabil, cu ajutorul unei soluţii de electrolit standard, în condiţii de temperatură bine definite. Simbolizînd cu $s$ secţiunea electrozilor şi cu $l$ distanţa care îi

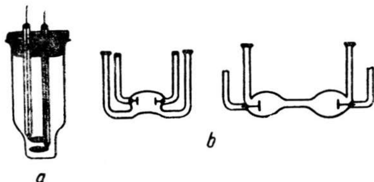



Fig. 2.22. Celule de conductibilitate: *a* — pentru măsurători de rutină şi *b* — destinate unor măsurători de precizie.

separă, rezistența coloanei de lichid din volumul determinat de acestea, este:

$$R = \frac{1}{\lambda} \frac{l}{s}. \tag{2.31}$$

Constanta de rezistență $C$ a vasului de conductibilitate (sau mai simplu, constanta vasului) se calculează cu ajutorul egalității

$$C = R\lambda_{etalon}, \tag{2.145}$$

unde $\lambda_{etalon}$ este conductivitatea soluției etalon, iar $C = l/s$.

Cunoscînd constanta vasului se poate trece apoi la determinarea conductivității soluției de studiat, a cărei valoare se calculează cu ecuația:

$$\lambda = \frac{C}{R}. \tag{2.146}$$

Conductivitatea $\lambda$ astfel măsurată însumează conductivitatea apei și a solvatului. Dacă ele diferă în foarte mare măsură, neglijarea celei dintîi nu prejudiciază măsurătorile. În caz contrar se cer efectuate corecțiile necesare, care constau în scăderea conductivității solventului din valoarea $\lambda$ determinată experimental.

În tabelul 2.19 sînt date valorilor conductivităților și concentrațiile unor soluții de KCl, folosite la etalonarea vaselor de conductivitate, indicîndu-se și domeniul de valori al constantei celulei de conductibilitate.

*Tabelul 2.19*

**Conductivitatea soluțiilor de KCl folosite la etalonarea celulelor de conductibilitate**

| Concentrație (g/1 000 g soluție) | $\lambda\ 10^{3*}$ (Mho $\cdot$cm$^{-1}$) | | Domeniul constantei C a celulei de conductibilitate |
|---|---|---|---|
| | 20°C | 25°C | |
| 71,3828 | 102,024 | 111,733 | 5 —200 |
| 7,4334 | 11,6676 | 12,8862 | 0,5 —20 |
| 0,7465 | 1,27572 | 1,41145 | 0,05—2 |

* Corectate cu $\lambda$ al apei curate

Conductivitatea soluțiilor de electroliți variază cu concentrația în modul arătat în figura 2.23. Existența maximului și a scăderii lui $\lambda$ la concentrații mari s-ar explica prin fenomenul de asociere ionică.

Existența unor maxime de conductivitate pe curbele $\lambda$-$c$, stă la baza recomandărilor ce se fac referitor la concentrațiile electroliților din pilele galvanice sau de combustie; pentru a reduce la minim polarizația ohmică, concentrațiile trebuie să fie cele corespunzătoare maximelor de conductivitate (de exemplu în acumulatorul cu plumb, acidul sulfuric are o concentrație ~ 7 $N$).

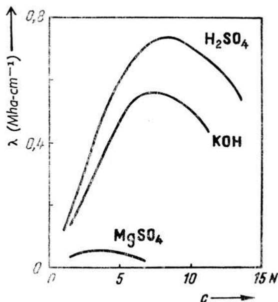



Fig. 2.23. Variaţia conductivităţii cu concentraţia soluţiei de electrolit.

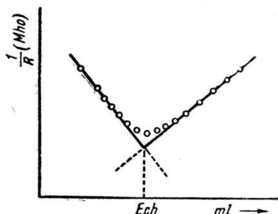



Fig. 2.24. Micile abateri de la liniaritate din zona punctului de echivalenţă nu afectează precizia determinării acestuia.

Metoda conductometrică este deosebit de apreciată la studiul reacţiilor ionice, în special în soluţii foarte diluate. Ea a dat rezultate excelente, de exemplu, la analiza purităţii apei, la determinarea precisă a vitezelor de hidroliză a esterilor şi la măsurarea vitezelor de dizolvare şi cristalizare a sărurilor greu solubile.

Titrările conductometrice se folosesc în largă măsură graţie uşurinţei şi preciziei cu care se poate determina punctul de echivalenţă. Pentru a evita eroarea cauzată de diluarea soluţiei de titrat cu soluţia reactivului adăugat, se recurge la corecţia de volum a fiecărui nou adaos de reactiv titrant, prin înmulţirea conductibilităţii, înainte de reprezentarea grafică, cu un factor (egal cu raportul dintre volumul iniţial + volumul adăugat/volumul iniţial). O altă variantă la care se recurge pentru eliminarea erorii de volum constă în folosirea unui volum mare de soluţie de titrat şi un volum mult mai mic (~ 1 : 10) de reactiv titrant, avînd concentraţia mai mare.

Determinarea grafică a punctului de echivalenţă utilizată în conductometrie constituie un avantaj asupra decelării directe a acestuia în metoda volumetrică, cu indicator, atunci cînd anumite reacţii secundare (cum ar fi de exemplu hidroliza) se suprapun perturbator pe reacţia principală; micile abateri de la liniaritate în zona punctului de echivalenţă *Ech*, nu afectează precizia determinării (fig.2.24). Menţionăm apoi utilitatea metodei la titrările în soluţii tulburi sau colorate şi posibilitatea titrării unor acizi slabi cu baze slabe, aceasta din urmă fiind o performanţă neegalată de alte metode analitice obişnuite (fig.2.25, curba *2*).

Prezenţa unor cantităţi mari de neelectrolit nu produce interferenţe supărătoare, dar cantităţi mari de electrolit indiferent reduc sensibilitatea metodei. Reactivul trebuie astfel adăugat încît să producă variaţia maximă de conductibilitate, atît în zona care precede cît şi în cea următoare punctului de echivalenţă, pentru ca unghiul dintre ramurile reprezentării grafice

să fie cît mai ascuţit. Aceasta reuşeşte deosebit de bine la titrările unor acizi tari cu baze tari, unde ionul $H^+$ foarte mobil, este substituit cu un cation (de exemplu $K^+$) mult mai puţin mobil (v. tab. 2.20 şi curba *1)* din fig.2.25) :



$$(H^+ + Cl^-) + (K^+ + OH^-) = H_2O + (K^+ + Cl^-)$$

*Tabelul 2.20*

**Mobilităţi electrochimice (viteze de migrare) ale unor ioni, în soluţie infinit diluată, la 25 °C**

| Cationul | $u_{0,+}$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$) | Anionul | $u_{0,-}$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | $36{,}25 \cdot 10^{-4}$ | $OH^-$ | $20{,}55 \cdot 10^{-4}$ |
| $D^+$ | $25{,}1 \cdot 10^{-4}$ | $OD^-$ | $12{,}2 \cdot 10^{-4}$ |
| $Li^+$ | $4{,}00 \cdot 10^{-4}$ | $F^-$ | $5{,}74 \cdot 10^{-4}$ |
| $Na^+$ | $5{,}19 \cdot 10^{-4}$ | $Cl^-$ | $7{,}92 \cdot 10^{-4}$ |
| $K^+$ | $7{,}62 \cdot 10^{-4}$ | $Br^-$ | $8{,}10 \cdot 10^{-4}$ |
| $Rb^+$ | $8{,}06 \cdot 10^{-4}$ | $I^-$ | $7{,}97 \cdot 10^{-4}$ |
| $Cs^+$ | $8{,}02 \cdot 10^{-4}$ | $NO_3^-$ | $7{,}40 \cdot 10^{-4}$ |
| $Ag^+$ | $6{,}42 \cdot 10^{-4}$ | $ClO_4^-$ | $6{,}97 \cdot 10^{-4}$ |
| $Tl^+$ | $7{,}74 \cdot 10^{-4}$ | $SO_4^{2-}$ | $8{,}29 \cdot 10^{-4}$ |
| $NH_4^+$ | $7{,}62 \cdot 10^{-4}$ | $C_2O_4^{2-}$ | $7{,}67 \cdot 10^{-4}$ |
| $Mg^{2+}$ | $4{,}18 \cdot 10^{-4}$ | $Fe(CN)_6^{3-}$ | $10{,}47 \cdot 10^{-4}$ |
| $Ca^{2+}$ | $6{,}16 \cdot 10^{-4}$ | $Fe(CN)_6^{4-}$ | $11{,}45 \cdot 10^{-4}$ |
| $Cu^{2+}$ | $5{,}87 \cdot 10^{-4}$ | $HCOO^-$ | $5{,}65 \cdot 10^{-4}$ |
| $Zn^{2+}$ | $5{,}48 \cdot 10^{-4}$ | $CH_3COO^-$ | $4{,}24 \cdot 10^{-4}$ |
| $N(CH_3)_4^+$ | $4{,}65 \cdot 10^{-4}$ | $C_6H_5COO^-$ | $3{,}35 \cdot 10^{-4}$ |
| $N(C_2H_5)_4^+$ | $3{,}38 \cdot 10^{-4}$ | | |

Pentru a ocoli dezavantajul unor intersecţii nesatisfăcătoare pe curbele conductibilitate — reactiv, la titrarea unui acid de tărie mijlocie ($pK = 3 - 4$) cu o bază slabă sau tare, se recomandă următoarea metodă ingenioasă: soluţiei de acid mijlociu i se adaugă în cantitate subechivalentă o bază slabă (amoniac), după care titrarea se continuă cu NaOH (fig. 2.26, curba *2*). Punctul *A* marchează neutralizarea cantităţii reziduale

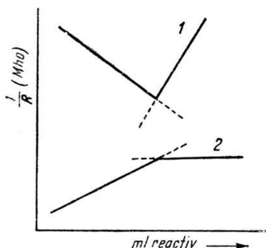



Fig. 2.25. Curbe de titrare conductometrică: *1* — acid tare cu bază tare; *2* — acid slab cu bază slabă.

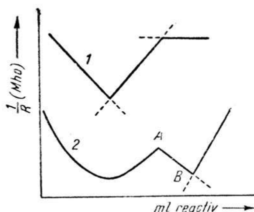



Fig. 2.26. Titrarea amestecului *1* — $HCl + CH_3COOH$ cu amoniac şi *2* — a unui acid de tărie mijlocie cu NaOH după un prealab adaos de amoniac.

de acid, iar punctul *B*, foarte net, corespunde echivalenței acidului total, inițial; conductibilitatea scade brusc după depășirea punctului *A*, deoarece ioni mai mobili, $NH_4^+$, sînt deplasați de ionii $Na^+$, mai lenți (v. tab. 2.20). Dacă *p*K-urile lor diferă îndeajuns, este posibilă titrarea succesivă a unor acizi aflați în amestec (curba *1* din fig. 2.26). Metoda poate servi la determinarea conținutului de acid mineral din oțet și la titrarea în trepte a unor acizi polivalenți, avînd *p*K-urile destul de diferite.

Curba *1* din figura 2.26 sugerează aplicarea metodei la titrarea amestecului de sare, puternic hidrolizată, + acid. Folosind de exemplu ca reactiv o soluție de NaOH se pot doza ambii constituenți ai amestecului de $CH_3COOH + NH_4Cl$; curba de titrare este crescătoare în timpul neutralizării $CH_3COOH$, iar după echivalența acestuia ea devine descrescătoare pînă la titrarea completă a ionului $NH_4^+$; punctul de echivalență al acestuia din urmă corespunde minimului net de conductibilitate înregistrat.

Deși soldată cu eliminarea unor ioni din faza lichidă și deci avantajoasă sub aspect pur conductometric, titrarea conductometrică de precipitare nu este întotdeauna suficient de precisă, din cauza adsorbției ionilor pe precipitat și uneori datorită vitezei reduse de formare a precipitatului. Acestor factori de perturbare li se mai adaugă și alții, cum ar fi precipitarea de săruri bazice, care interferează neplăcut chiar și în cursul unor reacții de precipitare satisfăcătoare din punct de vedere cinetic. De aceea, în scopuri analitice, se preferă utilizarea unor reacții care să conducă mai de grabă la neelectroliți sau la complecși solubili decît la precipitare.

### 2.2.7 DETERMINAREA NUMERELOR DE TRANSPORT

Numerele de transport se pot determina prin metode diferite. Una din acestea, elaborată de H i t t o r f în 1857, este încă și azi larg utilizată. Ea se bazează pe variația cantității de electrolit înregistrată în spațiul catodic și cel anodic la electroliza în condiții determinate a soluției de electrolit. Să presupunem că se efectuează electroliza $AgNO_3$ cu electrozi de argint (fig. 2.27). Prin trecerea unei cantități de electricitate de $x\mathfrak{F}$, la anod se vor dizolva *x* echivalenți de argint, trecînd în soluția de $AgNO_3$.

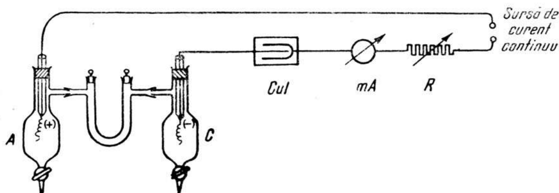



Fig. 2.27. Instalație pentru determinarea numerelor de transport (după H i t t o r f).

Simultan, la catod se vor depune $x$ echivalenţi de argint. Acest transfer de argint este asociat cu transportul a 96 490$x$ C de sarcină negativă (electroni) prin circuitul exterior de la anod spre catod, pentru neutralizarea argintului depus catodic. Pentru închiderea circuitului, $x\mathcal{F}$ coulombi de electricitate negativă vor fi transportaţi în soluţie de la catod spre anod, de către ionii $Ag^+$ şi $NO_3^-$.

După un anumit timp de electroliză, se găseşte că soluţia din spaţiul catodic a fost sărăcită în $AgNO_3$, pe cînd în spaţiul anodic se observă o creştere a cantităţii de $AgNO_3$; în zona intermediară (tubul în $U$) conţinutul de $AgNO_3$ se păstrează neschimbat.

Micşorarea cantităţii de $AgNO_3$ din spaţiul catodic se datorează reacţiei catodice şi mişcării spre spaţiul catodic şi în sens contrar a ionilor $Ag^+$ şi $NO_3^-$. Aceşti ioni sînt în cantitate egală şi transportă sarcini electrice egale şi dacă vitezele lor de deplasare în cîmpul electric (mobilităţile electrochimice) ar fi egale, ar transporta şi fracţiuni egale de curent. Dar din cauza diferenţei de dimensiune, ei întîlnesc rezistenţe diferite în mişcarea lor prin soluţie şi prin urmare vor avea mobilităţi electrochimice diferite. Implicit, şi fracţiunile de curent transportate de cele două specii nu vor fi egale; ele vor fi, conform ecuaţiilor (2.91) şi (2.92) egale cu $u_+/(u_+ + u_-)$ pentru $Ag^+$ şi $u_-/(u_+ + u_-)$ pentru $NO_3^-$. Prin urmare, $xu_+/(u_+ + u_-)$ echivalenţi gram de ioni $Ag^+$ vor pătrunde în spaţiul catodic şi $xu_-/(u_+ + u_-)$ echivalenţi gram de ioni $NO_3^-$ vor părăsi acelaşi spaţiu. Pierderea în ioni $NO_3^-$ din spaţiul catodic este însoţită de o echivalentă pierdere de ioni $Ag^+$, prin depunere. Deci:

$$\frac{\text{Pierderea de } AgNO_3 \text{ la catod}}{\text{Cantitatea de electricitate totală}} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_-. \tag{2.147}$$

Numărătorul primei fracţii se poate determina prin dozarea cantităţii de azotat de argint din spaţiul catodic, înainte şi după electroliză, scurgînd soluţia prin robinetul $R$ (fig.2.27). Numitorul fracţiei se determină cu ajutorul culometrului Cul din circuitul de electroliză (fig. 2.27). Evident,

$$t_+ = 1 - t_- = 1 - \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \tag{2.148}$$

La construirea aparatului destinat determinărilor de numere de transport, trebuie să se ia în considerare următoarele:

— pentru a se evita amestecarea soluţiilor din diversele zone ale aparatului, se cere fixarea fermă a lui şi evitarea vibraţiilor;

— din aceleaşi motive, dacă în cursul electrolizei se degajă gaze, electrozii trebuie plasaţi în vîrf;

— pentru evitarea efectelor gravitaţionale, atunci cînd soluţia devine mai densă, electrozii trebuie plasaţi în partea inferioară a coloanei de lichid, iar dacă soluţia devine mai uşoară electrozii se plasează în partea superioară;

— pentru a evita o încălzire apreciabilă a soluţiei sau curenţii de convecţie prea puternici, curentul de electroliză nu trebuie să fie prea mare; pentru ca difuzia să nu afecteze concentraţia soluţiei intermediare, curentul de electroliză nu trebuie să fie nici prea mic.

Condițiile enumerate pot fi satisfăcute cu intensitatea de 10—20 mA și o durată de electroliză de 1—2 ore; intensitatea curentului se ajustează cu rezistența variabilă *R*.

## Bibliografie


1. L. I., Antropov. *Teoreticeskaia Electrohimia*. I-vo V.S., Moskva, 1965, partea II
2. J. O'M., Bockris și A. K. N., Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press New York, 107 , cap. 4
3. C. W., Davies. *Electrochemistry*. G. Nownes Ltd., London, 1967, cap. 3,4.
4. H., Eyring, D., Henderson și W., Jost. *Physical Chemistry*, vol. IX a, Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970. cap. 1
5. G., Milazzo. *Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1963, cap. 2
6. G. Niac și E., Schönberger. Chimie Fizică 3, Editura Tehnică, București, 1970, secț, 1, 3.

# 3.

## PROTONUL ÎN SOLUȚIE. ACIZI ȘI BAZE

Protonul sau atomul de hidrogen ionizat se bucură de o situație cu totul specială în rîndul tuturor ionilor. Neavînd înveliș electronic, el se poate apropia de ionii invecinați pînă la distanțe neegalat de mici și de aceea se caracterizează prin foarte puține restricții sterice în reacțiile chimice. Dimensiunile sale ($10^{-15}$ m) sînt cu 5 ordine de mărime mai mici decît dimensiunile ionilor obișnuiți ($10^{-10}$m) ; este cel mai mic și cel mai ușor ion. Protonul este în același timp o particulă elementară, unitate structurală de bază în alcătuirea materiei.

Bineînțeles că un asemenea ion trebuie să posede proprietăți cu totul speciale, care justifică abordarea într-o secțiune aparte a interacțiunii sale cu moleculele de solvent (solvatarea), migrația lui prin masa de solvent și interacțiunile dintre protonul solvatat și alți ioni, capabile să ofere informații despre comportările acizilor și a bazelor.

### 3.1 ENERGETICA SOLVATĂRII PROTONULUI

Marea afinitate a protonului față de electron este demonstrată de valoarea considerabilă a energiei cheltuite pentru ionizarea atomului neutru de hidrogen (tab. 3.1). Aceasta explică tendința hidrogenului de a se lega prin covalență de alți atomi, precum și facultatea de a forma legături de hidrogen cu molecule sau ioni care posedă dublete electronice neparticipante. De aceea, existența protonului în soluție este de neconceput ; în momentul următor generării sale, el se solvatează (hidratează). Studii roentgenografice au pus în evidență existența ionului $H_3O^+$ în rețeaua cristalină a monohidratului $HClO_4 \cdot H_2O$ ($H_3O^+ ClO_4^-$), care are structură izomorfă cu $NH_4ClO_4$. Deoarece rețeaua acestuia din urmă

*Tabelul 3.1*

**Energia de ionizare a hidrogenului, comparată cu energia de ionizare a metalelor alcaline**

| Elementul | Energia de ionizare (kcal/mol) |
|---|---|
| H | 313 |
| Li | 124 |
| Na | 118 |
| K | 100 |
| Rb | 96 |
| Cs | 90 |

este constituită din ionii $ClO_4^-$ și $NH_4^+$, prin analogie cu ionul amoniu, gruparea ionică $H_3O^+$ a fost „botezată" **hidroniu**.

Existența ionului hidroniu a fost demonstrată și în fază gazoasă. Supunîndu-se unor descărcări electrice sub presiune redusă, vaporii de apă suferă disociere ionică; analizînd fluxul de vapori emergent din tubul de descărcare la un spectrometru de masă, s-a identificat ionul $H_3O^+$, în concentrație preponderentă, alături de mici cantități de specii polimere, cum sînt: $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ etc.

Spectroscopia în lumină infra-roșie a evidențiat existența ionului hidroniu și în soluție apoasă lichidă (Falk, Griguère, 1957), iar determinări de refracții molare, în serii izoelectronice de ioni și molecule, au confirmat acest rezultat. Reprezentînd grafic refracția molară, $R_M$, proprietate care reflectă dimensiunea și forma moleculei, în serii de ioni și molecule conținînd același număr de electroni, poziția $H_3O^+$ se încadrează în seria $O^{2-}$, $OH^-$, $OH_2$, $OH_3^+$ și se situează la aceeași valoare a abscisei ca $NH_3$ (fig.3.1).

Structura și parametri structurali ai ionului hidroniu stabiliți prin cercetări de *RMN* asupra hidraților acizi ($ClO_4^- \cdot H_3O$) în fază solidă sînt redați în figura 3.2; piramida trigonală aplatizată conține atomul de oxigen în vîrf, iar atomii de hidrogen în colțurile triunghiului de bază, întocmai ca la molecula $NH_3$.

Reacția de formare a ionului hidroniu este puternic exotermă



$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+ - 170 \text{ kcal.}$$

Cantitatea apreciabilă de căldură degajată atestă marea afinitate a protonului față de molecula de apă și în același timp este un argument împotriva existenței protonilor liberi în soluție; concentrația lor ipotetică în stare liberă, $H^+$, așa cum rezultă din calcul, ar fi de $10^{-150}$ ioni g $H^+/l$, deci practic nulă.

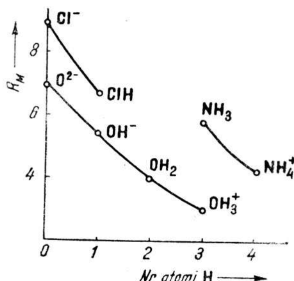



Fig. 3.1. Refracțiile molare ale unor serii izoelectronice de ioni și molecule.

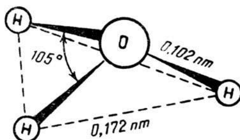



Fig. 3.2. Forme și parametri structurali ai ionului $H_3O^+$.

Entalpia de solvatare a protonului, care înglobează și entalpia de formare a ionului $H_3O^+$ (— 170 kcal/mol), precum și entalpia de hidratare a ionului $H_3O^+$, valorează — 266 kcal/mol. Rezultă că aceasta din urmă se cifrează la — 96 kcal/mol, valoare apropiată de entalpia de solvatare a ionului $K^+$ (v. tab. 1.13) a cărui rază (ion solvatat !) este comparabilă cu a ionului $H_3O^+$. Entalpia de hidratare a ionului $H_3O^+$ constituie o dovadă a interacțiunii dintre acesta și moleculele de apă invecinate, soldată cu formarea unor grupări de solvatare stabile. Numărul $n$ de molecule de apă angajate în învelișul de hidratare (solvatare) al ionului $H_3O^+$ se poate deduce pe baza fenomenului de electrostricțiune, din variația volumului molar parțial al apei cu temperatura, în următoarele două alternative: ionul $H_3O^+$ nu coordinează nici o moleculă de apă sau coordinează un număr oarecare $n$ de molecule de apă. Confruntarea datelor experimentale cu calculele teoretice arată o bună concordanță pentru $n = 3$ (fig. 3.3), de unde concluzia că ionul hidroniu este asociat cu 3 molecule de apă, formînd gruparea $(H_9O_4)^+$ pusă în evidență, așa cum s-a menționat mai sus, în stare gazoasă. Simetria coordinării este tetraedrică, ionul $H_3O^+$ legînd prin punți de hidrogen 3 molecule de apă învecinate; al patrulea centru de coordinare interacționează electrostatic cu o moleculă de apă mai îndepărtată (fig. 3.4).

Protonul se solvatează în soluții alcoolice într-un mod asemănător cu soluțiile apoase, avînd de exemplu forma $ROH_2^+$ pentru alcoolii primari și structuri corespunzătoare în cazul alcoolilor secundari și terțiari. Afinitatea dintre proton și alcool depinde de structura alcoolului printr-un efect inductiv, iar efectul de solvatare global va fi determinat de factori sterici, ca și la ionizarea altor acizi.

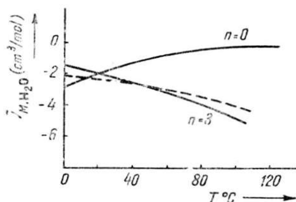



Fig. 3.3. Variația volumului molar parțial al apei cu temperatura, în două alternative: $n = 0$ și $n = 3$. Curba experimentală este întreruptă.

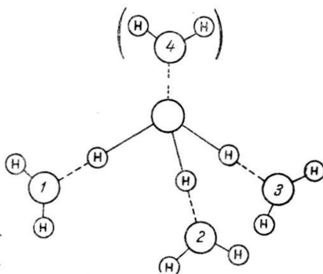



Fig. 3.4. Schema grupării $H_9O_4^+$ și a legăturii electrostatice cu o a 4-a moleculă $H_2O$ mai îndepărtată.

Este vrednic de reținut faptul că structura specială a ionilor de tip „oniu" a fost menționată prima dată în cazul soluțiilor alcoolice de acizi folosite la studiul esterificării catalizate de acizi (G o l d s c h m i d t, 1909).

## 3.2 CUM SE EXPLICĂ MAREA MOBILITATE A PROTONULUI ÎN SOLUȚIE

În secțiunea 2 s-a relevat mobilitatea anormal de mare a protonului în soluții apoase (v. tab. 2.20). În tabelul 3.2 figurează, comparativ mobilitățile protonului în apă și gheață, iar în tabelul 3.3 este ilustrat efectul asupra numărului de transport; pe cînd toți ceilalți cationi au $t_+ < 0,5$, hidrogenul transportă peste 80% din curentul total, într-o soluție apoasă de acid.

*Tabelul 3.2*

**Comparție între mobilitățile electrochimice ale protonului și a unor ioni în apă și gheață**

| Ionul | $u$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$) |
|---|---|
| $K^+$ în apă | $7,6 \cdot 10^{-4}$ |
| $Li^+$ în gheață | $\leqslant 10^{-8}$ |
| $H^+$ în apă | $3,6 \cdot 10^{-3}$ |
| $H^+$ în gheață | $10^{-1} - 1$ |

Comparînd diferența dintre conductibilitățile echivalente limită corespunzătoare unui hidracid (HCl) și unei halogenuri alcaline (LiCl), măsurate în apă, metanol, etanol și $n$ — propanol, se constată scăderea monotonă a acesteia (fig. 3.5).

*Tabelul 3.3*

**Numere de transport ale unor cationi în soluții $10^{-2}$ $N$ de cloruri la 25 °C**

| Ionul | $t_+$ |
|---|---|
| $H^+$ | 0,8251 |
| $Li^+$ | 0,329 |
| $Na^+$ | 0,3918 |
| $K^+$ | 0,490 |
| $Ba^{2+}$ | 0,440 |
| $La^{3+}$ | 0,4625 |

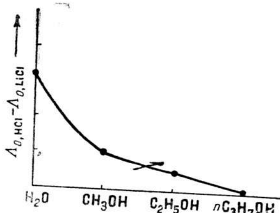



Fig. 3.5. Diferența $\Lambda_{0,HCl} - \Lambda_{0,LiCl}$ în diverși solvenți, la 25 °C.

*Tabelul 3.4*

**Variaţia, termică a entalpiei de activare a mobilităţii electrochimice a ionului $H^+$**

| $\Delta T$(°K) | $\Delta H^{\neq}$ (kcal/mol) |
|---|---|
| 273–291 | 2,8 |
| 291–298 | 2,48 |
| 298–323 | 1,9 |
| 323–348 | 1,4 |
| 348–373 | 0,88 |

Raportul dintre mobilităţile electrochimice ale hidrogenului şi deuteriului (v. tab. 2.20) este mult mai mare decît ne-am putea aştepta din aplicarea relaţiei:

$$u = \frac{e_0 z_i}{1\,800\ \pi \eta r}, \qquad (2.78)$$

deoarece ionii $H_3O^+$ şi $D_3O^+$ au practic aceeaşi rază.

În sfîrşit, mai trebuie amintită variaţia cu temperatura a entalpiei de activare a mobilităţii protonului (v. tab. 3.4); majoritatea celorlalţi ioni prezintă o singură valoare a energiei de activare într-un domeniu apreciabil de temperatură.

Faptele citate ne obligă să conchidem că în soluţii apoase, protonul conduce curentul după un mecanism cu totul original, care este radical diferit de mecanismul de conducţie al tuturor celorlalţi ioni. Printre altele, mobilitatea electrochimică a protonului nu poate fi prevăzută de ecuaţia (2.78), bazată pe raza ionului şi vîscozitatea mediului în care se mişcă.

Modelul adoptat pentru a explica comportamentul excepţional al protonului este schiţat în figura 3.6; graţie prezenţei în imediata vecinătate a protonului a unor molecule de apă posedînd dublet electronic neparticipant şi datorită constrîngerii de a se mişca după direcţia şi sensul impuse de cîmpul electric exterior, protonul efectuează o serie de salturi de la o moleculă de apă la alta. Rezultatul global sub aspect dinamic este acelaşi ca şi cel obţinut în alternativa unui transport efectiv al entităţii $H_3O^+$, dar viteza transportului poate atinge valori neobişnuit de mari, iar modelul nu prejudiciază existenţa ionului hidroniu, deoarece aşa cum

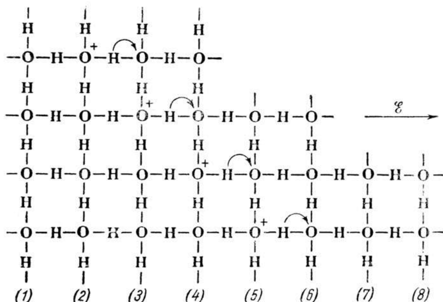



Fig. 3.6. Mecanismul de conducţie al protonului în soluţie apoasă.

se va vedea, timpul necesar executării saltului este incomparabil mai scurt decît durata de timp cît protonul rămîne atașat de molecula de apă.

Dacă modelul prezentat este valabil, mobilitatea protonului va depinde de viteza cu care se efectuează salturile lui de la o moleculă de apă la alta și o teorie a fenomenului s-ar putea elabora pe baza teoriei vitezelor absolute. În cadrul acesteia se stabilește că pentru efectuarea cu succes a saltului protonul trebuie să escaladeze bariera de energie potențială care măsoară energia de activare a procesului; o dată energia de activare cunoscută, mobilitatea protonului poate fi calculată.

Pentru aflarea energiei de activare se poate alege calea riguroasă, dar mult mai laborioasă, a trasării suprafețelor de energie potențială sau o cale mai aproximativă, bazată pe utilizarea ecuațiilor M o r s e din spectroscopie. Asimilînd gruparea $H_3O^+$ cu un sistem pseudobiatomic $H_2O$-$H^+$, energia potențială $U_r$ a lui se poate exprima prin următoarea ecuație M o r s e:

$$U_r = D\{1 - exp[-a(r - r_e)]\}^2, \tag{3.1}$$

unde: $D$ este energia cheltuită pentru disocierea ansamblului $H_2O$-$H^+$; $a$ o constantă; $r_e$ distanța de echilibru, iar $r$ distanța actuală dintre $H_2O$ și $H^+$. Energia de disociere poate fi egală cu energia totală de solvatare cu semn schimbat (+ 266 kcal/mol), iar $r_e = 0,098$ nm.

Trasarea curbelor $U_r$-$r$ pentru două sisteme învecinate $H_2O$-$H^+$ conduce la curbele M o r s e, întîlnite deja la spectroscopie. Din cauza simetriei sistemului $H_2O$-$H^+$-$H_2O$, curbele vor fi identice (fig.3.7), iar intersecția lor, raportată la nivelul de energie minimă, măsoară tocmai energia de activare $\Delta H^{\neq}$ a transferului ionului $H^+$ de la o moleculă de apă la alta. Din valoarea acesteia se calculează viteza de transfer, iar mobilitatea obținută final, reproduce ordinul de mărime al mobilității electrochimice experimentale a ionului $H^+$. Dar cu tot acordul dintre mobilitatea prevăzută și cea constatată experimental, teoria nu poate fi acceptată, deoarece la o confruntare mai detailată este infirmată de experiență; astfel, teoria prevede că $u_{0,H_3O^+}/u_{0,D_3O^+}$ are valoarea 14, iar experimental se constată 1,4 și că o ridicare a temperaturii trebuie să se soldeze cu o creștere a energiei de activare (v. fig. 3.7, *a*) în contradicție cu experiența (v. tab. 3.4).

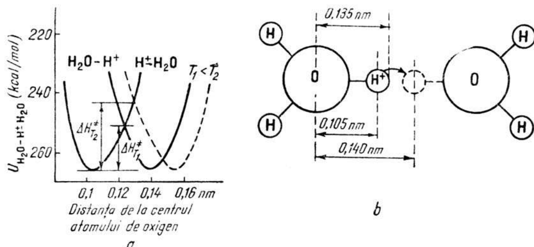



Fig. 3.7. Bariera de energie potențială a protonului:
*a* — în transferul de la o moleculă de apă la alta și *b* — distanțele considerate în modelul adoptat.

Sursa contradicției o constituie aplicarea teoriei vitezelor absolute, elaborată pentru ioni și molecule, particule avînd mase considerabil superioare masei protonului. Folosirea unei teorii clasice, la procesul de transfer al protonului nu este justificată din punctul de vedere al mecanicii ondulatorii, deoarece mișcarea particulelor foarte mici, cum este și protonul, nu este corect descrisă de mecanica clasică ci de mecanica cuantică. În virtutea principiilor acesteia din urmă, localizarea strictă este înlocuită cu probabilitatea de a întîlni particula într-o regiune determinată a spațiului. O consecință directă constă în posibilitatea traversării barierei de energie potențială chiar dacă particula nu posedă energia de activare, prin efect tunel; se arată că viteza cu care are loc efectul tunel crește exponențial cu micșorarea masei. De aici rezultă importanța deosebită a fenomenului de traversare a barierei de energie potențială prin efect tunel pentru particule mici. (Despre efectul tunel al electronilor se va vorbi în secț. 5).

Considerată numai sub aspectul „tunelării" protonului, teoria (B e r n a l, F o w l e r) conduce la un rezultat care este mult mai mare decît cel real; protonul ar fi de vreo sută de ori mai iute decît arată măsurătorile experimentale. Dar de astă dată, nepotrivirea nu mai este principială ci de detaliu și se datorează faptului că s-a neglijat orientarea moleculelor de apă din imediata vecinătate a protonului; sub acest aspect, modelul schițat în figura 3.6 este idealizat și nu reflectă decît parțial realitatea. După cum reiese din figura 3.8, *a*, tunelarea protonului nu este suficientă pentru ca transferul protonului să aibă loc; trebuie să se producă și orientarea moleculei de apă acceptoare. De aceea, pentru a completa teoria și calculele, trebuie evaluată viteza de reorientare a moleculelor de apă după modelul indicat în figura 3.8 *b*. Lucrul nu este simplu, dacă se are în vedere faptul că molecula de apă acceptoare nu se poate considera izolată ci integrată într-o grupare, cu alte molecule de apă, legate între ele prin punți de hidrogen. Analiza atentă a sistemului (C o n w a y și col. 1956) a dus la concluzia că la apropierea protonului, molecula de apă acceptoare poate suferi o reorientare cauzată de cîmpul indus într-însa de către proton (la apropierea protonului de dipolul apei, cîmpul coulombian al celui dintîi atrage dipolul și-l rotește astfel încît să se realizeze poziția favorabilă transferului). Fiind mult mai lentă decît tunelarea protonului, reorientarea moleculei de apă este etapă determinată de viteză în procesul de transfer protonic. Pe această bază, valoarea calculată pentru viteza de migrare a protonului este egală cu $28 \cdot 10^{-4} cm^2 s^{-1} V^{-1}$, destul de apropiată de cea experimentală: $36 \cdot 10^{-4} cm^2 s^{-1} V^{-1}$. Pe lîngă aceasta,

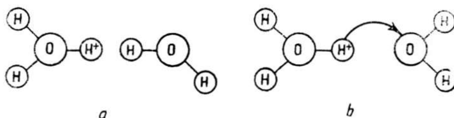



Fig. 3.8. În transferul său de la o moleculă de apă la alta, protonul trebuie să întîlnească perechea neparticipantă a moleculei de apă.

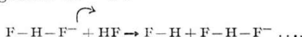
teoria este capabilă să explice scăderea exagerată a energiei de activare a mobilității electrochimice a protonului cu temperatura; cu cît e mai ridicată temperatura, cu atît numărul legăturilor de hidrogen intermoleculare se împuținează și deci reorientarea moleculei de apă acceptoare necesită în medie, ruperea unui număr mai mic de legături de hidrogen.

Teoria explică și scăderea vitezei de migrare a $H^+$ în amestecul de apă-alcool prin reorientarea mai greoaie a moleculelor de alcool decît a moleculelor de apă, soldată cu micșorarea vitezei globale de transfer a protonului. De asemenea, ea este în măsură să justifice (prin același mecanism de efect tunel — reorientarea moleculei de solvent — transfer) și mobilitățile foarte mari observate la ionul $OH^-$ în apă și la ionii $NH_4^+$ și $NH_2^-$ în amoniac.

Mobilitatea considerabilă a protonului în gheață are la origine numărul foarte mic de ioni $H_3O^+$ în comparație cu apa lichidă. La O °C, B j e r r u m calculează o concentrație $[H_3O^+] = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ ioni g/l. În prezența unui număr atît de redus de protoni, în mecanismul de conducție schițat mai sus, efectul tunel devine etapă determinantă de viteză, pentru că saltul protonului de la un ion $H_3O^+$ la altul, va găsi practic molecula de apă deja orientată după cum indică schema *b* din figura 3.8.

Mobilitate anormal de mare manifestă ionul $F^-$ în HF lichid; valoarea $\Lambda_{0,F^-} = 350$ Mho. cm², în comparație cu $\Lambda_{0,H^+} = 102$ Mho.cm², la 20 °C. În acid fluorhidric lichid, $\Lambda_{0,H^+}$ este depășită și de mobilitățile relative ale ionilor $K^+$ și $Na^-$, care valorează 150 Mho. cm².

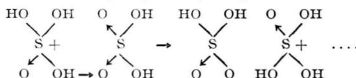
S-a sugerat transferul ionului $F^-$ de la ionul $HF_2^-$ la o moleculă HF, în urma ruperii legăturii H — F:




deși nu este exclus nici mecanismul similar cu conducția ionilor $OH^-$ în apă; conform acestuia, protonul s-ar transfera de la o moleculă HF la un ion $HF_2$, în sens contrar cu deplasarea ionului $F^-$:




Asemănător se explică mobilitățile relative anormale ale $\Lambda_{0,H_3SO_4^+}$ și $\Lambda_{0,HSO_4^-}$ din acidul sulfuric pur (219,2 și respectiv 150 Mho.cm² la 25 °C):




Transferul protonului de la ionul $H_3O^+$ la molecula de apă acceptoare ne obligă să considerăm ionul hidroniu ca o entitate avînd viața limitată. Totuși, comparînd timpul consumat în etapa de traversare a barierei de potențial prin efect tunel ($10^{-14}$ sec) cu timpul cît ionul așteaptă reorientarea moleculei de apă acceptoare ($2{,}4 \cdot 10s^{-13}$), putem conchide că 96% din timpul scurs între două salturi, este petrecut de $H^+$ sub formă $H_3O^+$, astfel că aceasta din urmă se poate caracteriza printr-o existență sau viață efectivă.

## 3.3 TEORIA ACIZILOR ŞI A BAZELOR

Noţiunile de acid şi bază au suferit modificări însemnate în cursul anilor şi chiar într-o perioadă istorică dată, nu s-au bucurat întotdeauna de o accepţie unanimă. Înainte, pe la începuturile chimiei, acizii şi bazele erau definite după criterii pur funcţionale: acidul (din l. latină, acidus = = acru$_1$), era substanţa avînd gust acru, care înroşeşte hîrtia albastră de turnesol, produce efervescenţa pietrei de var şi atacă multe metale; baza era substanţa avînd gustul leşietic, care înalbăstreşte hîrtia roşie de turnesol şi neutralizează efectele acizilor.

Mai tîrziu, funcţia acidă s-a asociat cu prezenţa unor elemente, cum au fost oxigenul, ales în mod nefericit de L a v o i s i e r sau mai tîrziu hidrogenul, mult mai fericit ales de D a v y şi L i e b i g.

În teoria disocierii ionice a lui O s t w a l d şi A r r h e n i u s (1880-90) acizii se definesc prin capacitatea de a genera în soluţie apoasă ioni de hidrogen, iar bazele prin proprietatea de a genera ioni $OH^-$. Definiţia s-a extins repede şi la alţi solvenţi; astfel, în amoniacul lichid, locul ionilor $H^+$ este preluat de $NH_4^+$, iar al ionilor hidroxil de către $NH_2^-$.

În discuţia din secţiunea prezentă se va folosi definiţia acizilor şi a bazelor dată în 1923 de B r ö n s t e d.

În conformitate cu aceasta, acid este orice compus capabil să elibereze protoni, iar bază, compusul acceptor de protoni:



$$\text{acid} \rightleftharpoons \text{bază} + H^+ \qquad (3.1)$$

Acidul şi baza există întotdeauna sub formă de perechi conjugate, acido — — bazice:



$$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad (3.I\ a)$$



$$H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

Contemporan cu B r ö n s t e d, L e w i s (1923) elaborează o altă teorie şi defineşte acizii şi bazele în funcţie de proprietatea de a accepta sau ceda perechi electronice capabile de a forma o legătură covalentă donor-acceptoare; baza este donorul, iar acidul acceptorul cuplului electronic. Baza este constituită dintr-un atom, ion sau moleculă care posedă cel puţin o pereche de electroni neparticipantă într-o legătură covalentă, iar acidul este entitatea în care cel puţin unul din atomi are un orbital vacant, pe care să-şi găsească loc perechea de electroni donaţi de bază. Reacţia acido-bazică generalizată se scrie:



$$A + :B \rightarrow A:B \qquad (3.\ II)$$

unde specia A : B se poate numi compus coordinativ, aduct sau complex acido-bazic.

Se observă că protonul este acid şi în concepţia lui L e w i s, dar spre deosebire de teoria lui B r ö n s t e d, el nu constituie decît un caz particular al unui consens mult mai general. De aceea, pentru a face distincţia

dintre cele două teorii, pentru acizii lui B r ö n s t e d se mai introduce și denumirea de acizi protici (sau protonici) sau pur și simplu acizi, iar pentru ceilalți denumirile de acizi L e w i s, sau acizi generalizați.

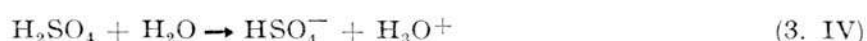
Uneori pentru B se utilizează și denumirea de ligand, atunci cînd A este un ion metalic. Cînd reacția (3.II) este considerată sub aspect cinetic, A se mai numește și specie electrofilă, iar B specie nucleofilă.

### 3.3.1 TEORIA LUI B R Ö N S T E D

S-a menționat instabilitatea protonului în soluție ; din acest motiv, prezența unui generator de protoni trebuie neapărat asociată cu existența unei substanțe acceptoare de protoni (așa numita bază conjugată). De exemplu, în reacțiile :



$$CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (3.III)$$



$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \qquad (3.\ IV)$$

apa joacă rolul de bază, la fel ca în reacția de transfer protonic ce stă la baza conductibilității ionilor $H^+$ :



$$H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+ \qquad (3.\ V)$$

Acidul acetic, acidul sulfuric și ionul hidroniu sînt donorii de proton, iar apa joacă rolul acceptorului de protoni. Uneori, apa poate deveni donor de protoni, cum se întîmplă în reacția cu molecula $NH_3$ :



$$H_2O + NH_3 \rightarrow OH^- + NH_4^+ \qquad (3.\ VI)$$

care duce la formarea ionilor hidroxil, esențiali pentru definiția lui O s t w a l d-A r r h e n i u s a bazelor. Grație caracterului dublu de generator sau acceptor de protoni, în funcție de caracterul partenerului de reacție, apa este o substanță amfoteră sau amfiprotică, foarte larg folosită ca solvent.

Dar transferul protonului nu este limitat numai la reacțiile din mediu apos. El poate avea loc și în solvenți neapoși, conținînd molecule apte pentru fixarea protonului, cum este de exemplu amoniacul lichid. Dizolvarea acidului acetic în acesta se soldează cu transfer de proton, întocmai ca la dizolvarea în apă :



$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+ \qquad (3.\ VII)$$

Acidul acetic face parte din electroliții potențiali și dizolvarea în apă sau amoniac este condiție necesară pentru ionizarea sa ; transferul ionic se soldează cu obținerea a doi ioni, pornind de la două molecule neutre.

Transferul de proton nu are loc numai în reacții de genul (3.III), (3.IV), (3.VI) și (3.VII) ci și în reacții de următorul tip :



$$NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_3 + H_3O^+ \qquad (3.VIII)$$

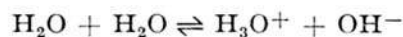
sau



$$HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (3.\ IX)$$

Deosebirea esenţială între ele constă în travaliul electric asociat cu crearea şi distrugerea cîmpurilor electrostatice ale speciilor ionice. Această contribuţie electrostatică la variaţia entalpiei libere ce însoţeşte reacţia de transfer va fi discutată mai tîrziu.

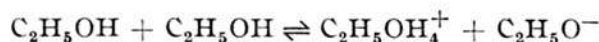
Autodisocierea solvenţilor constituie o ilustrare a proprietăţii amfiprotice a solvenţilor; aceeaşi moleculă ($H_2O$, $NH_3$, ROH etc) poate manifesta simultan proprietăţi protofile (sau filoprotonice) sau protogene, ceea ce permite transferul protonului între molecule identice:



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$



$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \qquad (3.\ X)$$



$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_4^+ + C_2H_5O^-$$

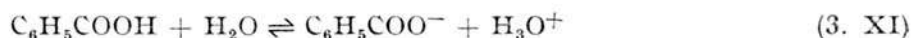
Autodisocierea (v. tab. 3.5) este responsabilă pentru conductibilitatea electrică observată în solvenţii puri.

*Tabelul 3.5*

**Produsele ionice $P_{AB}$ al unor solvenţi puri**

| Solventul, reacţia | $T$(°C) | $-\lg P_{AB}$ |
|---|---|---|
| $2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$ | −33 | 22 |
| $2\ CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^- + CH_3OH_2^+$ | 25 | 17 |
| $2\ H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$ | 25 | 14 |
| $2\ CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+$ | 25 | 13 |
| $2\ H_2SO_4 \rightleftharpoons HS_2O_7^- + H_3O^+$ | 10 | 4,15 |
| $2\ HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + NO_2^+ + H_2O$ | 25 | 1,7 |

O consecinţă a definiţiei acizilor şi bazelor după B r ö n s t e d constă în aceea că în urma transferului protonului, orice sistem reactant acido-bazic conduce la formarea sistemului acido-bazic conjugat; ceea ce este valabil pentru constituent, luat separat (ec. 3.I) este aplicabil şi la cuplul reactant. Aşa, de exemplu, în reacţia:



$$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+ \qquad (3.\ XI)$$

acidul benzoic este compusul protogen ($A_1$), apa este baza, sau substanţa protofilă ($B_2$), iar ionul benzoat este baza conjugată acidului benzoic (fie simbolizată cu $B_1$) şi ionul hidroniu este acidul $A_2$, a cărei bază conjugată este apa. În general, se poate deci scrie:



$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2 \qquad (3.\ XII)$$

sau, după descompunerea în două reacţii parţiale:



$$A_1 \rightleftharpoons B_1 + H^+ \qquad (3.\ XIII)$$



$$B_2 + H^+ \rightleftharpoons A_2 \qquad (3.\ XIV)$$

cărora le corespund constantele de echilibru:

$$k_{A_1} = \frac{a_{B_1} a_{H^+}}{a_{A_1}} \tag{3.2}$$

şi respectiv

$$k_{B_2} = \frac{a_{A_2}}{a_{B_2} \; a_{H^+}} \, . \tag{3.3}$$

Constanta de disociere $k_{A_1}$ este o măsură absolută a tendinţei protogene a lui $A_1$ şi $k_{B_2}$ măsura absolută a tendinţei protofile a lui $B_2$; ele se numesc constante sau tării acide sau respectiv bazice absolute. Avînd în vedere modul în care a fost descompusă reacţia (3.XII) rezultă şi relaţia:

$$k_{A_1} k_{B_2} = K, \tag{3.4}$$

unde $K$ este constanta de echilibru a reacţiei globale (3.XII). Dacă am dispune de valorile acidităţii absolute şi a bazicităţii absolute, s-ar putea calcula $K$ şi determina măsura în care echilibrul (3.XII) este deplasat spre stînga sau spre dreapta. Dar cunoaşterea lui $k_{A_1}$ şi $k_{B_2}$ presupune realizarea în practică a reacţiilor parţiale (3.XIII) şi (3.XIV), care conţin protonul ca reactant sau ca produs de reacţie. Or, în secţiunea 3.1 s-a menţionat faptul că, în soluţie, concentraţia protonilor liberi este atît de mică (de exemplu în apă $\sim 10^{150}$ ioni g) încît decelarea lor ca parteneri de reacţie este imposibilă. Din acest motiv echilibrele parţiale (3.XIII) şi (3.XIV) nu sînt experimental realizabile şi implicit, constantele de aciditate sau bazicitate absolute (tăriile absolute) inabordabile practic; o scară a acidităţilor şi a bazicităţilor absolute nu se poate construi.

Experimental se pot studia numai echilibrele de genul (3.XII) ceea ce obligă la acceptarea unei perechi determinate acido-bazice drept standard şi raportarea celorlalte reacţii la perechea de referinţă şi stabilirea pe această cale a unei ierarhii relative de tării acide şi bazice.

Pentru definirea tăriei relative a acidităţii, se obişnuieşte alegerea solventului drept acceptor de proton standard. În cazul apei, reacţia (3.XII) se transcrie în felul următor:



$$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ \tag{3.XV}$$

iar tăria relativă $K_A$ a acidului A este:

$$K_A = k_A \cdot k_{H_2O} = \frac{a_B \; a_{H_3O^+}}{a_A \; a_{H_2O}} \, . \tag{3.5}$$

În soluţii diluate activităţile pot fi înlocuite cu concentraţiile, deoarece $f_{\pm,c} \approx 1$; acceptînd şi aproximaţia $a_{H_2O} = 1$, se obţine expresia constantei de disociere acidă, $K_{c,A}$ (sau constanta de hidroliză acidă):

$$K_{c,A} = \frac{c_B \; c_{H_3O^+}}{c_A} , \tag{3.6}$$

care este o măsură cantitativă a puterii acidului de a dona protoni moleculelor de apă.

Deoarece valorile constantelor de disociere acidă se întind pe un interval de vreo 20 de ordine de mărime (v.tab.3.6) se preferă compararea lor pe baza unei scări logaritmice, definite prin relația:

$$-\lg K_A = pK_A. \tag{3.7}$$

În funcție de valorile constantelor sau ale mărimilor $pK_{c,A}$ corespunzătoare, se pot distinge acizi foarte slabi, slabi, tari și foarte tari. (tab. 3.6).

*Tabelul 3.6*

**Constante de disociere acidă și valorile $pK_{c,A}$ ce le corespund**

| Acidul | Baza conjugată | $K_{c,A}$ | $pK_{c,A}$ |
|---|---|---|---|
| *1. Acizi foarte slabi,* $K_c < 10^{-7}$ | | | |
| $HCO_3^-$ | $CO_3^{2-}$ | $4,69\cdot10^{-11}$ | 10,33 |
| HIO | $IO^-$ | $1\cdot10^{-11}$ | 11 |
| $C_6H_5OH$ | $C_6H_5O^-$ | $1,20\cdot10^{-10}$ | 9,92 |
| HBrO | $BrO^-$ | $2\cdot10^{-9}$ | 8,70 |
| $H_2PO_4^-$ | $HPO_4^{2-}$ | $6,22\cdot10^{-8}$ | 7,21 |
| *2. Acizi slabi,* $K_c < 10^{-2}$ | | | |
| $H_2CO_3$ | $HCO_3^-$ | $4,5\cdot10^{-7}$ | 6,35 |
| HClO | $ClO^-$ | $9,56\cdot10^{-7}$ | 6,02 |
| $C(CH_3)_3COOH$ | $C(CH_3)_3COO^-$ | $8,91\cdot10^{-6}$ | 5,03 |
| $CH_3COOH$ | $CH_3COO^-$ | $1,75\cdot10^{-5}$ | 4,8 |
| $C_2H_5COOH$ | $C_2H_5COO^-$ | $1,84\cdot10^{-5}$ | 4,8 |
| $C_6H_5COOH$ | $C_6H_5COO^-$ | $6,12\cdot10^{-5}$ | 4,2 |
| Acid lactic | $CH_3CH(OH)COO^-$ | $1,38\cdot10^{-4}$ | 3,86 |
| HCOOH | $HCOO^-$ | $1,77\cdot10^{-4}$ | 3,75 |
| $CH_2ClCOOH$ | $CH_2ClCOO^-$ | $1,34\cdot10^{-3}$ | 2,87 |
| *3. Acizi tari,* $K_c \sim 10^3$ | | | |
| $H_2SO_4$ | $HSO_4^-$ | $10^3$ | −3 |
| HCl | $Cl^-$ | $10^3$ | −3 |
| $HClO_3$ | $ClO_3^-$ | $10^3$ | −3 |
| *4. Acizi foarte tari,* $K_c \sim 10^8$ | | | |
| $HClO_4$ | $ClO_4^-$ | $10^8$ | −8 |

Logaritmînd ecuația (3.6) și schimbînd semnul, se obține:

$$pK_A = pH - \lg\frac{c_B}{c_A}, \tag{3.8}$$

unde $pH = -\lg c_{H_3O^+}$ (S ö r e n s e n, 1909).

$p$H-ul este o mărime foarte importantă în electrochimie, a cărei definiție riguroasă se face cu ajutorul activității ionilor $H_3O^+$:

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} \tag{3.9}$$

Cu ajutorul $p$H-ului se pot exprima aciditățile în soluțiile apoase; în funcție de valoarea $p$H-ului, se disting soluții acide, neutre și bazice:

$pH = 14$(NaOH, 1 $N$) mediu alcalin $> pH = 7$ (apă curată) $>$ mediu acid $pH = 0$ (HCl, 1 N)

Determinarea experimentală a $p$H-ului se poate face prin orice metodă care permite dozarea ionilor $H_3O^+$ din soluție; cele mai comune sînt metoda potențiometrică (secț.5) sau metoda bazată pe indicatori. Menținerea lui între anumite limite este necesară pentru desfășurarea unor reacții. Ajustarea $p$H-ului se realizează cu ajutorul amestecurilor tampon.

Tabelul 3.7 cuprinde cîteva standarde de $p$H, în soluție apoasă, iar tabelul 3.8 valorile $p$H-ului unor medii biologice și a unor alimente.

*Tabelul 3.7*

**Standarde de $p$H în soluție apoasă, la 25° C**

| Substanța | Concentrația | $p$H-ul |
|---|---|---|
| Tartrat acid de potasiu | Sol. saturată | 3,557 |
| Ftalat acid de potasiu | $5.10^{-2}M$ | 4,008 |
| Fosfat monosodic + Fosfat monopotasic | $2,5.10^{-2}M$<br>$2,5.10^{-2}M$ | 6,865 |
| Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) | $1.10^{-2}M$ | 9,180 |
| Hidroxid de calciu | Sol. saturată | 12,454 |

Din ecuația (3.8) rezultă că tăria acidului sau conversia acidului în baza conjugată este cu atît mai pronunțată cu cît propriul său $pK$ este mai mic (v. tab. 3.6).

*Tabelul 3.8*

**$p$H-urile unor produse biologice și ale unor alimente**

| *A*. Produsul biologic | $p$H | Alimentul | $p$H | Alimentul | $p$H |
|---|---|---|---|---|---|
| Sîngele și plasma umană | 7,3–7,5 | Varza | 5,2–5,4 | Dovleceii | 4,8–5,2 |
| Sîngele de cîine | 6,9–7,2 | Morcovii | 4,9–5,3 | Zmeura | 3,2–3,6 |
| Saliva umană | 6,5–7,5 | Brînza | 4,8–6,4 | Varza acră | 3,4–3,6 |
| Sucul gastric | 1,0–3,0 | Curmalele | 6,2–6,4 | Vinul | 2,8–3,8 |
| Conținutul duodenal | 4,8–8,2 | Ouăle | 7,6–8,0 | Spanacul | 5,1–5,7 |
| Fecalele (om) | 4,6–8,4 | Grapefruit | 3,0–3,3 | Fragile | 3,0–3,5 |
| Urina (om) | 4,8–8,4 | Jeleul de |  | Tomatele | 4,0–4,4 |
| Laptele uman | 6,6–7,6 | fructe | 2,8–3,4 | Oțetul | 2,4–3,4 |
| Fierea umană | 6,8–7,0 | Lămîia | 2,2–2,4 | Apa potabilă | 6,5–8,0 |
| Laptele de vacă | 6,3–6,6 | Măslinele | 3,6–3,8 |  |  |
|  |  | Portocalele | 3,0–4,0 |  |  |
| *B. Alimentul* |  | Stridiile | 3,6–3,8 |  |  |
| Merele | 2,9–3,3 | Piersicile | 3,0–4,0 |  |  |
| Caisele | 3,6–4,0 | Ardeii iuți | 6,1–6,6 |  |  |
| Bananele | 4,5–4,7 | Prunele | 3,4–3,6 |  |  |
| Berea | 4,0–5,0 | Cartofii | 4,6–5,2 |  |  |
| Murele | 3,2–3,6 |  | 2,8–3,0 |  |  |
| Pîinea albă | 5,0–6,0 |  | 5,6–6,0 |  |  |
| Untul | 6,1–6,4 |  |  |  |  |

Analog se defineşte tăria relativă a bazelor. De astă dată solventul joacă rolul de donor standard de protoni:



$$B + H_2O \rightleftharpoons A + OH^- \qquad (3.\ XVI)$$

unde A este acidul conjugat bazei B.

Tăria relativă $K_B$ a bazei B este:

$$K_B = \frac{a_A\ a_{OH^-}}{a_B\ a_{H_2O}}\,. \qquad (3.10)$$

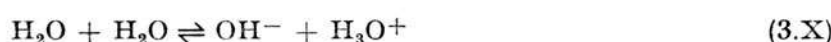
Considerînd soluţia destul de diluată pentru a justifica aproximaţiile $f_{c,\pm} = 1$ şi $a_{H_2O} = 1$, se mai obţine:

$$K_{c,B} = \frac{c_A\ c_{OH^-}}{c_B}\,. \qquad (3.11)$$

Amplificînd cu $c_{H_3O^+}/c_{H_3O^+}$, se ajunge la ecuaţia:

$$K_{c,B} = \frac{1}{K_{c,A}}\, c_{OH^-} c_{H_3O^+}. \qquad (3.12)$$

Să introducem produsul ionic al apei $P_{H_2O} = c_{OH^-} c_{H_3O^+}$, obţinut din constanta de autodisociere a apei:



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+ \qquad (3.X)$$

unde

$$K_{H_2O} = \frac{c_{OH^-} c_{H_3O^+}}{c^2_{H_2O}}\,, \qquad (3.13)$$

sau avînd în vedere constanţa termenului din numitor,

$$K_{H_2O} \cdot c^2_{H_2O} = const = c_{OH^-} c_{H_3O^+} = P_{H_2O} \qquad (3.14)$$

După întroducerea produsului ionic al apei, ecuaţia (3.12) devine:

$$K_{c,B} = \frac{P_{H_2O}}{K_{c,A}}\,, \qquad (3.15)$$

sau după logaritmare şi schimbarea semnului:

$$pK_B = pP_{H_2O} - pK_A \qquad (3.16)$$

conform tabelei 3.5, la 25 °C, $pP_{H_2O} = 14$*, astfel că la această temperatură mai avem:

$$pK_B = 14 - pK_A \qquad (3.17)$$

* Produsul ionic al apei se poate calcula de exemplu, prin raportarea conductivităţii apei la conductibilitatea echivalentă limită, la aceeaşi temperatură. Astfel, la 18 °C, $\lambda = 43{,}84 \cdot 10^{-8}$ Mho $cm^{-1}$, $\Lambda_{0,H_2O} = 481\ \Omega^{-1}\ cm^2$, iar $c_{H_3O^+} = c_{OH^-} = 0{,}78 \cdot 10^{-10}$ echiv. g/$cm^3$ $= 0{,}78 \cdot 10^{-7}$ echiv. g/l. Deci $P_{H_2O} = 0{,}61 \cdot 10^{-14}$.

Cunoscînd constanta de aciditate $K_A$ a acidului conjugat, este posibilă calcularea constantei de bazicitate sau de hidroliză bazică $K_B$. De exemplu în reacţia



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (3.\ VI)$$

constanta de aciditate a ionului amoniu este $pK_A = 9{,}245$. Cu această valoare, putem calcula tăria bazică a amoniacului:

$$pK_B = 14 - 9{,}245 = 4{,}755. \qquad (3.18)$$

Tabelul 3.9 conţine valorile $pK_B$ ale unor baze, alături de $pK_A$ ale acizilor conjugaţi.

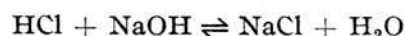
*Tabelul 3.9*

**Valorile $pK_B$ ale unor baze şi $pK_A$ ale acizilor conjugaţi**

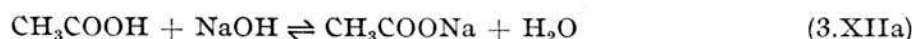
| Baza | $pK_B$ | Acidul conjugat | $pKA$ |
|---|---|---|---|
| Difenilamina | 13,16 | $(C_6H_5)_2NH_2^+$ | 0,84 |
| Anilina | 9,39 | $C_6H_5NH_3^+$ | 4,61 |
| Piridina | 8,80 | $C_6H_5NH^+$ | 5,20 |
| Etilendiamina ($K_1$) | 7,16 | $NH_2\ CH_2)_2NH_3^+$ | 6,84 |
| Etilendiamina ($K_2$) | 4,04 | $^+NH_3(CH_2)_2NH_3^+$ | 9,96 |
| Amoniacul | 4,76 | $NH_4^+$ | 9,24 |
| Tribenzilamina | 4,63 | $(C_6H_5CH_2)_3NH^+$ | 9,37 |
| Trimetilamina | 4,13 | $(CH_3)_3NH^+$ | 9,87 |
| Metilamina | 3,30 | $CH_3NH_3^+$ | 10,70 |
| Etilamina | 3,25 | $C_2H_5NH_3^+$ | 10,75 |
| Trietilamina | 3,20 | $(C_2H_5)_3NH^+$ | 10,80 |
| Dimetilamina | 3,13 | $(CH_3)_2NH_2^+$ | 10,87 |

### 3.3.1.1 Amestecuri tampon. Hidroliză

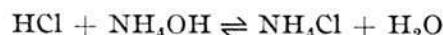
Să presupunem că reacţia 3.XII se desfăşoară în apă şi că A reprezintă un acid mai tare decît solventul, iar B o bază mai puternică decît solventul, cum ar fi de exemplu:



$$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$



$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O \qquad (3.XIIa)$$



$$HCl + NH_4OH \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$$

Transferul de protoni se soldează cu formarea apei şi a sării acidului luat în lucru, se numeşte reacţie de neutralizare şi stă la baza acidimetriei din chimia analitică. Urmărind $p$H-ul în cursul reacţiei şi reprezentîndu-l în funcţie de volumul de reactiv adăugat, se obţine curba de neutralizare (fig. 3.9), a cărei alură depinde de tăriile relative ale acidului şi bazei. Se observă că în domeniul ce precede şi în cel care urmează după punctul de echivalenţă *Ech*, variaţia $p$H-ului este lentă; indiferent de perechea

acido-bazică, sistemul se caracterizează prin facultatea de a se opune variațiilor de $pH$, prin așa numitul efect tampon.

Amestecurile tampon (v. tab. 3.10), realizate în scopul menținerii constante (sau între limite relativ restrînse) a $pH$-ului sînt de importanță foarte mare în practica industrială, în determinările de laborator și în biologie. Legătura dintre $pH$-ul amestecului tampon și concentrațiile acidului $c_{acid}$ și a sării $c_{sare}$ utilizate pentru realizarea lui, se exprimă prin relația (3.19)

$$pH = pK_{acid} + \lg \frac{c_{sare}}{c_{acid}}, \tag{3.19}$$

care derivă din ecuația (3.8). Dacă este vorba de amestecuri tampon destinate mediilor alcaline, este utilă relația:

$$pOH = pK_{bază} + \log \frac{c_{sare}}{c_{bază}}, \tag{3.20}$$

derivată din ecuația (3.11). Conversia de la $pOH$ la $pH$ se face ușor, avînd în vedere că, la 25°C, $pH + pOH = 14$ (v. tab. 3.5).

**Amestecuri tampon ($pH$-ul**

| *A* | | *B* | | *C* | | *D* | | *E* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *pH* | *x* | *pH* | *x* | *pH* | *x* | *pH* | *x* | *pH* | *x* |
| 1,00 | 67,0 | 2,20 | 49,5 | 4,10 | 1,3 | 5,80 | 3,6 | 8,00 | 20,5 |
| 1,10 | 52,8 | 2,30 | 45,8 | 4,20 | 3,0 | 5,90 | 4,6 | 8,10 | 19,7 |
| 1,20 | 42,5 | 2,40 | 42,2 | 4,30 | 4,7 | 6,00 | 5,6 | 8,20 | 18,8 |
| 1,30 | 33,6 | 2,50 | 38,8 | 4,40 | 6,6 | 6,10 | 6,8 | 8,30 | 17,7 |
| 1,40 | 26,6 | 2,60 | 35,4 | 4,50 | 8,7 | 6,20 | 8,1 | 8,40 | 16,6 |
| 1,50 | 20,7 | 2,70 | 32,1 | 4,60 | 11,1 | 6,30 | 9,7 | 8,50 | 15,2 |
| 1,60 | 16,2 | 2,80 | 28,9 | 4,70 | 13,6 | 6,40 | 11,6 | 8,60 | 13,5 |
| 1,70 | 13,0 | 2,90 | 25,7 | 4,80 | 16,5 | 6,50 | 13,9 | 8,70 | 11,6 |
| 1,80 | 10,2 | 3,00 | 22,3 | 4,90 | 19,4 | 6,60 | 16,4 | 8,80 | 9,6 |
| 1,90 | 8,1 | 3,10 | 18,8 | 5,00 | 22,6 | 6,70 | 19,3 | 8,90 | 7,1 |
| 2,00 | 6,5 | 3,20 | 15,7 | 5,10 | 25,5 | 6,80 | 22,4 | 9,00 | 4,6 |
| 2,10 | 5,1 | 3,30 | 12,9 | 5,20 | 28,8 | 6,90 | 25,9 | 9,10 | 2,0 |
| 2,20 | 3,9 | 3,40 | 10 4 | 5,30 | 31,6 | 7,00 | 29,1 | | |
| | | 3,50 | 8,2 | 5,40 | 34,1 | 7,10 | 32,1 | | |
| | | 3,60 | 6,3 | 5,50 | 36,6 | 7,20 | 34,7 | | |
| | | 3,70 | 4,5 | 5,60 | 38,8 | 7,30 | 37,0 | | |
| | | 3,80 | 2,9 | 5,70 | 40,6 | 7,40 | 39,1 | | |
| | | 3,90 | 1,4 | 5,80 | 42,3 | 7,50 | 41,1 | | |
| | | 4,00 | 0,1 | 5,90 | 43,7 | 7,60 | 42,8 | | |
| | | | | | | 7,70 | 44,2 | | |
| | | | | | | 7,80 | 45,3 | | |
| | | | | | | 7,90 | 46,1 | | |
| | | | | | | 8,00 | 46,7 | | |

*A*: 25 ml KCl 0,2 *M* + *x* ml HCl 0,2 *M*
*B*: 50 ml ftalat acid de potasiu 0,1 *M* + *x* ml HCl 0,1 *M*
*C*: 50 ml ftalat acid de potasiu 0,1 *M* + *x* ml NaOH 0,1 *M*
*D*: 50 ml fosfat monopotasic 0,1 *M* + *x* ml NaOH 0,1 *M*
*E*: 50 ml borax 0,025 *M* + *x* ml HCl 0,1 *M*

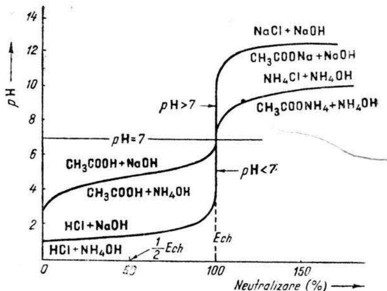



Fig. 3.9. Neutralizarea unor soluții 0,1 *N* de HCl și $CH_3COOH$ cu o bază tare (NaOH) și una slabă ($NH_4OH$).

*Tabelul 3.10*

**se referă la 25 °C)**

| F pH | F x | G pH | G x | H pH | H x | I pH | I x |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9,20 | 0,9 | 9,60 | 5,0 | 10,90 | 3,3 | 12,00 | 6,0 |
| 9,30 | 3,6 | 9,70 | 6,2 | 11,00 | 4,1 | 12,10 | 8,0 |
| 9,40 | 6,2 | 9,80 | 7,6 | 11,10 | 5,1 | 12,20 | 10,2 |
| 9,50 | 8,8 | 9,90 | 9,1 | 11,20 | 6,3 | 12,30 | 12,8 |
| 9,60 | 11,1 | 10,00 | 10,7 | 11,30 | 7,6 | 12,40 | 16,2 |
| 9,70 | 13,1 | 10,10 | 12,2 | 11,40 | 9,1 | 12,50 | 20,4 |
| 9,80 | 15,0 | 10,20 | 13,8 | 11,50 | 11,1 | 12,60 | 25,6 |
| 9,90 | 16,7 | 10,30 | 15,2 | 11,60 | 13,5 | 12,70 | 32,2 |
| 10,00 | 18,3 | 10,40 | 16,5 | 11,70 | 16,2 | 12,80 | 41,2 |
| 10,10 | 19,5 | 10,50 | 17,8 | 11,80 | 19,4 | 12,90 | 53,0 |
| 10,20 | 20,5 | 10,60 | 19,1 | 11,90 | 23,0 | 13,00 | 66,0 |
| 10,30 | 21,3 | 10,70 | 20,2 | 12,00 | 26,9 | | |
| 10,40 | 22,1 | 10,80 | 21,2 | | | | |
| 10,50 | 22,7 | 10,90 | 22,0 | | | | |
| 10,60 | 23,3 | 11,00 | 22,7 | | | | |
| 10,70 | 23,8 | | | | | | |
| 10,80 | 24,25 | | | | | | |

*F*: 50 ml borax 0,025 *M* + *x* ml NaOH 0,1 *M*
*G*: 50 ml bicarbonat de sodiu 0,05 *M* + *x* ml NaOH 0,1 *M*
*H*: 50 ml fosfat disodic 0,05 *M* + *x* ml NaOH 0,1 *M*
*I*: 25 ml KCl 0,2 *M* + *x* ml NaOH 0,2 *M*

*Tabelul 3.11*

**Amestecuri tampon $CH_3COOH$ 0,2 *M* + $CH_3COONa$ 0,2 *M***

| % vol. $CH_3COOH$ 0,2 *M* | *p*H |
|---|---|
| 90 | 3,72 |
| 80 | 4,05 |
| 70 | 4,27 |
| 60 | 4,45 |
| 50 | 4,63 |
| 40 | 4,80 |
| 30 | 4,99 |
| 20 | 5,23 |
| 10 | 5,57 |

Acţiunea tampon se poate ilustra cu amestecul tipic de $CH_3COOH + CH_3COONa$ şi măsurarea variaţiilor de *p*H înregistrate la adaos de apă şi soluţii neutre sau de bază tare: adăugarea apei sau a unei soluţii neutre lasă *p*H-ul practic neschimbat; modificarea neînsemnată constatată se explică printr-un efect asupra factorilor de activitate a ionilor $H^+$ şi $CH_3COO^-$. Ceea ce este însă mai interesant, *p*H-ul amestecului nu se modifică simţitor nici la adaos de NaOH. Să considerăm de exemplu că în 10 ml de soluţie care conţine $CH_3COOH$ şi $CH_3COONa$ în concentraţie egală (0,1 *N*), se adaugă 0,1 ml de NaOH 0,1 *N*. Acest adaos se soldează cu neutralizarea unui procent de $CH_3COOH$ şi cu modificarea raportului $CH_3COO^-/CH_3COOH$ de la unitate la 1,01/0,99, ceea ce echivalează cu o scădere a concentraţiei ionilor $H^+$ de circa 2% sau cu o modificare a *p*H-ului cu mai puţin de 0,01 unităţi. Adăugarea aceluiaşi volum de soluţie NaOH 0,1 *N* unui volum de 10 ml de apă curată sau soluţie neutră, netamponată, s-ar solda cu deplasarea *p*H-ului de la 7 la aproximativ 11. Soluţia tampon menţionată e capabilă să absoarbă mici cantităţi de acid tare fără ca *p*H-ul să se modifice simţitor, deoarece şi de această dată raportul $CH_3COO^-/CH_3COOH$ nu variază esenţial.

Puterea tampon este maximă în amestecurile unde $c_{sare} = c_{acid}$ sau $c_{sare} = c_{bază}$; în cazul tamponului acetic el ar corespunde conform relaţiei (3.19), unui *p*H = 4,77. Bune proprietăţi tampon posedă şi amestecurile în care raportul $c_{sare}/c_{acid}$ sau $c_{sare}/c_{bază}$ se abate de la unitate. Alegerea unor raporturi $CH_3COO^-/CH_3COOH$ potrivite permite realizarea unor amestecuri avînd *p*H-ul cuprins între 3,8 şi 5,8 (v.tab. 3.11).

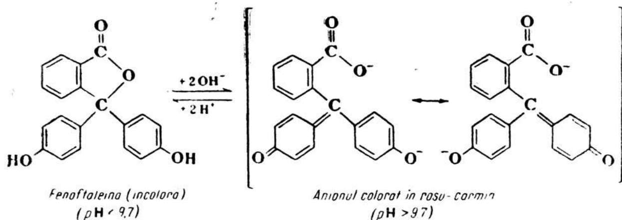
Diferenţa mare dintre tăria acidului şi tăria bazei folosite pentru neutralizarea acidului, este responsabilă pentru abaterea de la neutralitate (*p*H = 7) a punctului de echivalenţă, la reacţiile acido-bazice din mediu apos (v. fig. 3.9). Echivalenţa va fi în domeniul alcalin (*p*H > 7) la titrarea acidului acetic cu NaOH şi dimpotrivă, în domeniu slab acid (*p*H < 7) la titrarea acidului clorhidric cu $NH_4OH$; sărurile care iau naştere în aceste cazuri au reacţie alcalină respectiv acidă, din cauza hidrolizei, care este o reacţie inversă neutralizării (3.XIII *a*). În schimb *p*H-ul de hidroliză este neutru la sărurile provenite de la acizi şi baze avînd tăriile comparabile.

### 3.3.1.2 Indicatori

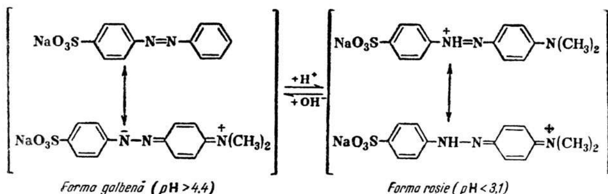
La titrarea cu indicatori a acizilor şi bazelor, *p*H-ul de hidroliză al sării formate este decisiv pentru alegerea indicatorului.

Indicatorii colorimetrici acido-bazici sînt compuşi organici la care trans-

ferul protonului este însoțit de schimbări structurale profunde, soldate cu o modificare a domeniului de absorbție a luminii. Echilibrul acido-bazic al acestor substanțe este corelat cu schimbarea de culoare, numită virajul indicatorului. Astfel, fenolftaleina, unul din cei mai comuni indicatori este incoloră în formă de acid nedisociat, dar are anionul colorat în roșu-carmin:




iar metiloranjul (heliantina) este un acid cationic în forma roșie ($pH \leqslant 3{,}1$) și un amfiion în forma galbenă ($pH \geqslant 4{,}4$):




Deoarece schimbarea de culoare este asociată cu un echilibru acido-bazic, caracterizat printr-un $pK_A$ determinat, domeniul de utilizare al indicatorului va depinde de $pK_A$-ul indicatorului. Curbele de neutralizare ale indicatorilor sînt de tipul acid slab-bază tare (v.fig. 3.9) iar variația accentuată de culoare se situează în domeniul de $pH = pK_A \pm 1$. De aceea, dacă fenolftaleina ($pK = 9{,}7$) este indicată pentru titrarea acidului acetic cu NaOH, metiloranjul va fi inutilizabil pentru acest scop, deoarece avînd $pK_A = 3{,}7$ (tab. 3.12), schimbarea intensă de culoare de la roșu la galben se va produce deja la semiechivalența $\left(\frac{1}{2} Ech\right)$ acidului acetic (v. fig. 3.9) unde conform ecuației (3.19), $pH = pK_A = 4{,}77$.

Indicatorii sînt deosebit de prețioși în determinarea colorimetrică a $pH$-ului unor soluții. Făcînd amestecuri de diverși indicatori, și folosind ca termeni de referință serii de amestecuri tampon, care conțin un egal volum de soluție de indicatori, $pH$-ul soluției se determină prin simplă

**Indicatori colorimetrici uzuali.**

| Indicatorul | $pK$ | Schimbarea culorii | Concentrație, solvent |
|---|---|---|---|
| Albastru de timol | 1,7 | roșu-galben | 0,1 g în 21,5 ml NaOH 0,1 $M$ + 228,5 ml $H_2O$ |
| Metiloranj | 3,7 | roșu-galben | 0,01 %, $H_2O$ |
| Albastru de bromfenol | 4,1 | galben-albastru | |
| Roșu de metil | 5,1 | roșu-galben | 0,02 g în 60 ml EtOH* + 40 ml $H_2O$ |
| Purpura de bromcrezol | 6,3 | roșu-galben | 0,1 g în 18,5 ml NaOH 0,01 $M$ + + 231,5ml $H_2O$ |
| Albastru de bromtimol | 7,0 | galben-albastru | 0,1 g în 16 ml NaOH 0,01 $M$ + 234 ml $H_2O$ |
| $p$-Nitrofenol | 7,2 | incolor-galben | 0,3% $H_2O$ |
| Roșu de fenol | 7,9 | galben-roșu | 0,1 g în 28,2 ml NaOH 0,01 $M$ + 221,8 ml $H_2O$ |
| Roșu de crezol | 8,3 | galben-roșu | 0,1% EtOH |
| Albastru de timol (a doua treaptă) | 8,9 | galben-albastru | v. mai sus |
| Fenolftaleina | 9,7 | incolor-roșu | 0,05 g în 50 ml EtOH + 50 ml $H_2O$ |
| Galben de alizarină | 11,6 | incolor-gaben | 0,01% $H_2O$ |

* EtOH = etanol

comparare colorimetrică. Se recomandă realizarea acelorași forțe ionice atît în soluția standard cît și în soluția cercetată. Uneori soluția de indicatori se impregnează pe benzi de hîrtie de filtru, iar compararea se face cu standarde colorate tipărite (indicator universal).

### 3.3.2 FACTORII CARE DETERMINĂ TĂRIA ACIZILOR ȘI A BAZELOR

Deoarece transferul de proton constituie caracteristica esențială și comună a acizilor și bazelor, tăriile relative ale acestora trebuie să fie legate de nivelele energetice ale protonului înainte și după transfer, precum și de înălțimea barierei de energie potențială pe care trebuie s-o escaladeze în cursul transferului.

Să considerăm transferul protonului către molecula de apă, de la doi acizi diferiți, $HA_1$ și $HA_2$; schema barierelor de energie potențială se găsește reprezentată în figura 3.10. Evident, curba M o r s e a acceptorului de protoni ($H_2O$) este comună pentru ambele procese de transfer, dar în general diferită pentru cei doi acizi, deoarece este puțin probabil ca energiile care leagă protonul de bazele conjugate $B_1$ și $B_2$ să fie egale. Din aceleași motive, nici minimele curbelor de deprotonare ale acizilor $A_1$ și $A_2$ nu se găsesc la același nivel, ceea ce atrage inegalitatea entalpiilor $\Delta H_1$ și $\Delta H_2$ ale reacțiilor de transfer:

$$\Delta H_1 \neq \Delta H_2. \quad (3.21$$

De asemenea, neegale vor fi şi energiile de activare ale transferului protonic.

Luînd în considerare şi variaţiile (de obicei neglijabile) de entropie ce însoţesc reacţiile de transfer ale protonului, se pot calcula contribuţiile chimice $\Delta_{ch}G_1^0$ şi $\Delta_{ch}G_2^0$ ale entalpiilor libere standard corespunzătoare, $\Delta G_1^0$ şi $\Delta G_2^0$. La acestea se vor adăuga şi contribuţiile $\Delta_{el}G_1^0$ şi $\Delta_{el}G_2^0$, datorate încărcării şi descărcării ionilor apăruţi sau dispăruţi în cursul reacţiei; deci în general, transferul protonului este însoţit de variaţia de entalpie liberă standard:

$$\Delta G_i^0 = \Delta_{ch}G_i^0 + \Delta_{el}G_i^0 \tag{3.22}$$

Raportînd din nou $\Delta G_i^0$ la entalpia liberă standard a reacţiei (3.XV) considerată arbitrar nulă, se poate stabili o scară a nivelelor de entalpie liberă corespunzătoare protonului în donorii $A_1$, $A_2$, etc. Valoarea entalpiei libere $\Delta G_i^0$ se poate calcula pe o cale comodă, folosind izoterma de reacţie a lui van't Hoff, conform căreia:

$$K_{A_i} = exp(-\Delta G_i^0/RT) = \frac{a_B \cdot a_{H_3O^+}}{a_A \cdot a_{H_2O}}. \tag{3.23}$$

La diluţie infinită în locul activităţilor se pot utiliza concentraţiile, cînd se obţine:

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_{c,A_i}, \tag{3.24}$$

sau, după conversia la logaritmi zecimali:

$$\Delta G_i^0 = 2{,}303 \ RT \, pK_{A_i}. \tag{3.25}$$

Entalpia liberă standard ce însoţeşte transferul protonului de la un acid la molecula de solvent, este proporţională cu $pK_A$. Deoarece $pK_A$ variază invers cu tăria acidului, rezultă că valorile minime ale lui $\Delta G_i^0$ corespund acizilor tari şi reciproc (tab. 3.13).

*Tabelul 3.13*

**Nivelele de entalpie liberă standard $\Delta G^\circ$ ale protonului în cîţiva acizi**

| Acidul | $\Delta G^\circ$(kcal/mol) |
|---|---|
| Acetic | 6,486 |
| Izobutiric | 6,606 |
| Succinic | 5,866 |
| Formic | 5,106 |
| Cloracetic | 3,906 |

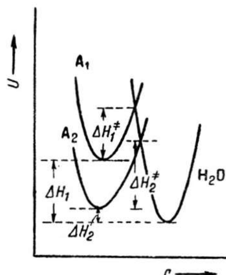



Fig. 3.10. Transferul protonului de la acizii $A_1$ şi $A_2$, la molecula de apă.

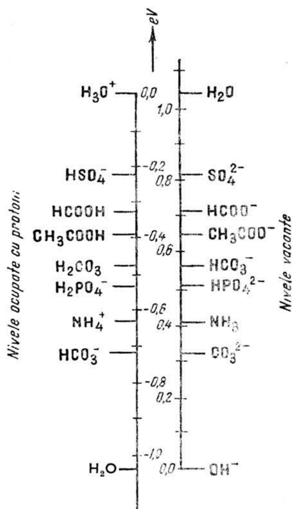
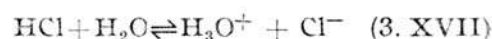



Fig. 3.11. Nivele de entalpie liberă a protonului.

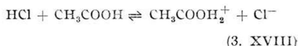
Reprezentînd pe o diagramă diversele nivele de entalpie liberă ale protonului (fig. 3.11) se poate aprecia spontaneitatea transferului său la molecula de apă, după semnul lui $\Delta G°$.

Revenind la curbele din figura 3.10, se poate afirma că acidul $A_2$ este cu atît mai tare cu cît minimul curbei solventului (acolo $H_2O$) este mai îndepărtat pe verticală de minimul curbei acidului $A_1$. Evident, este vorba de o tărie relativă, care depinde de solventul ales ca referință. Astfel, unul și același acid, de exemplu HCl, se comportă diferit în apă și acid acetic; pe cînd în primul el este un acid puternic, în secundul, el este un acid slab. Aceasta pentru că tendința protofilă sau așa numita constantă de bazicitate absolută ($k/_{B2}$, din ec. 3.4) este mai mare în cazul apei decît în cazul acidului acetic. Conversia reacției de transfer protonic este aproape totală în reacția:



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \quad (3.\ XVII)$$

și foarte redusă în reacția:



$$HCl + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + Cl^- \quad (3.\ XVIII)$$

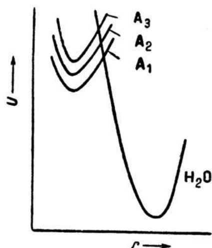
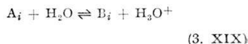



Fig. 3.12. Transferul protonului de la acizi tari la solvent puternic bazic.

Pentru a ilustra și mai bine rolul solventului, să considerăm o serie de acizi $A_1, A_2, \ldots$, cărora le corespund curbele M o r s e schițate în figura 3.12, dizolvați în apă. Din cauza diferențelor mari de energie care separă minimele curbelor $A_1, A_2 \ldots$ de minimul curbei $H_2O$ (solvent puternic bazic sau foarte slab acid), toți acizii $A_i$ se vor găsi practic total disociați; conversia lor în bazele conjugate:



$$A_i + H_2O \rightleftharpoons B_i + H_3O^+ \quad (3.\ XIX)$$

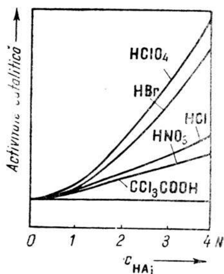



Fig. 3.13. Activitatea catalitică la cataliza acidă a unei reacţii.

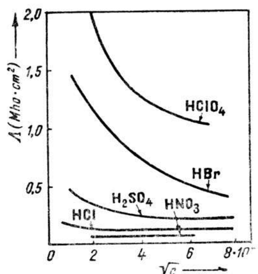
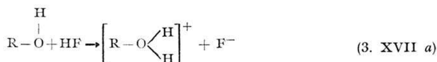



Fig. 3.14. Un solvent mai acid decît apa diferenţiază mai bine proprietăţile protogene ale acizilor tari în apă.

va fi practic totală (3.XIX) şi toţi acizii vor părea la fel de tari. Este ceea ce se observă în soluţiile apoase ale acizilor $HClO_4$, HBr, HCl şi $HNO_3$, în care din cauza disocierii complete, diferenţele dintre tăriile relative se micşorează pînă la dispariţie în soluţii mai diluate. Figura 3.13 poate servi ca dovadă a acestui efect nivelator pe care-l exercită orice solvent cu puternice proprietăţi protofile (aici $H_2O$) asupra unei serii de compuşi puternic protogeni (acizi tari — în apă) în comparaţie cu $Cl_3C-COOH$ slab protogen; în ordonată s-a exprimat activitatea catalitică pentru o reacţie oarecare, iar în abscisă concentraţia necesară pentru atingerea unei activităţi catalitice date; se observă atenuarea diferenţelor dintre diverşii acizi atunci cînd concentraţia scade sub valoarea 1*N*.

Diferenţierea acizilor tari se poate realiza prin dizolvarea lor într-un solvent mult mai acid (deci mai slab protofil şi mai puternic protogen) decît apa. Folosind ca solvent acidul acetic şi determinînd conductibilitatea echivalentă a soluţiilor, acizii $HClO_4$, HBr, $H_2SO_4$, HCl şi $HNO_3$ se pot diferenţia sub aspectul tăriei lor (fig. 3.14). Se obserbă după valorile conductibilităţilor echivalente, că toţi aceşti electroliţi încetează de a mai fi acizi tari în soluţie acetică. Aceleaşi lucruri sînt valabile şi pentru baze. Într-un solvent cu pronunţate proprietăţi protogene, bazele devin tari, nediferenţiindu-se una de alta, iar într-un solvent cu slabe proprietăţi protogene, cu preţul micşorării tăriei bazice, deosebirile se pot pune mai bine în evidenţă. În acest sens se pot cita substanţe ca alcoolii, acetona, glucoza ş.a., care în apă contează ca neelectroliţi, dar care devin baze în acid fluorhidric lichid (solvent puternic protogen). Reacţia de transfer a protonului se petrece conform unei reacţii de tip, (3.XVII):



$$R-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}}+HF \rightarrow \left[R-O\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix}\right]^+ + F^- \qquad (3.\ XVII\ a)$$

Alături de funcţia protofilă, solventul acţionează asupra disocierii acizilor şi prin constanta sa dielectrică. Dacă transferul protonului la solventul S se desfăşoară după o reacţie caracteristică electroliţilor potenţiali, cum ar fi de exemplu:



$$HA + S \rightleftharpoons SH^+ + A^- \quad (3.\ XX)$$

disocierea şi în consecinţă tăria acidului va fi favorizată de o constantă dielectrică mare; este ceea ce experienţa demonstrează, de exemplu, atunci cînd aceiaşi acizi carboxilici se dizolvă în apă şi alcool.

Dacă transferul protonului nu se soldează cu generarea unor ioni încărcaţi opus, ci aşa cum se întîmplă, de exemplu, în reacţiile de hidroliză a acidului cationic $NH_4^+$:



$$NH_4^+ + S \rightleftharpoons SH^+ + NH_3 \quad (3.\ XXI)$$

constanta dielectrică nu influenţează tăria relativă a acidului.

Este posibilă exprimarea cantitativă a efectului exercitat de solvent prin constanta sa dielectrică asupra tăriei acidului, dacă se face separarea lui de efectul protofil. Lucrul acesta este uşor de efectuat dacă se compară acidităţile relative $K_{A_1}$ şi $K_{A_2}$ a doi acizi, $A_1$ şi $A_2$ în acelaşi solvent. Făcînd raportul celor două constante relative, avem:

$$\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{k_{A_1}}{k_{A_2}} \cdot k_s, \quad (3.26)$$

unde $k_s$ este constanta de aciditate absolută a solventului şi exprimă influenţa protofilă a solventului. Acceptînd că în afară de $k_s$ nu mai există alt factor care să reflecte capacitatea acceptoare de protoni a solventului, raportul acidităţilor relative trebuie să rămînă indiferent la schimbarea solventului dacă efectul constantei dielectrice nu se manifestă (reacţii de tip 3.XXI) sau să varieze de la un solvent la altul dacă efectul constantei dielectrice se face simţit (reacţii de tip 3 XX).

Pentru a ajunge la relaţia dintre constanta de disociere şi constanta dielectrică, exprimăm constantele de aciditate în funcţie de activităţi şi obţinem:

$$\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{\dfrac{a_{A_1^-}\, a_{H^+}}{a_{HA_1}}}{\dfrac{a_{A_2^-}\, a_{H^+}}{a_{HA_2}}} = \frac{a_{A_1^-} \cdot a_{HA_2}}{a_{A_2^-} \cdot a_{HA_1}} = K. \quad (3.27)$$

Se vede că raportul constantelor relative exprimă tocmai constanta de echilibru $K$ a reacţiei acido-bazice:



$$HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons HA_2 + A_1^- \quad (3.\ XXII)$$

Folosind relaţia lui van't Hoff dintre $K$ şi entalpia liberă standard, (ec. 3.23), se poate scrie:

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ. \quad (3.\ 23\ a)$$

Luînd în considerare şi ecuaţia (3.22), mai avem:

$$-RT \ln K = \Delta_{ch}G^\circ + \Delta_{el}G^\circ. \quad (3.28)$$

Pentru a evalua componenta electrostatică $\Delta_{el}G^\circ$, a entalpiei libere standard $\Delta G^\circ$, se poate presupune că $A_1^-$ şi $A_2^-$ sînt ioni sferici şi să se adune travaliul de încărcare $(W_{înc})_1$ al ionului $A_1^-$ cu travaliul de descărcare $(W_{des})_2$ al ionului $A_2^-$ (v.ec. 1.10), iar apoi să se înmulţească suma algebrică cu numărul lui Avogadro:

$$\Delta_{el}G^\circ = \mathfrak{N}[(W_{înc})_1 - (W_{des})_2], \quad (3.29)$$

sau

$$\Delta_{el}G^\circ = \frac{\mathfrak{N}e_0^2}{2D_s}\left(\frac{1}{r_{A_1^-}} - \frac{1}{r_{A_2^-}}\right), \quad (3.30)$$

unde $r_{A_1^-}$ şi $r_{A_2^-}$ sînt razele ionilor $A_1^-$ şi $A_2^-$.

Introducînd ecuaţia (3.30) în ecuaţia (3.28) avem:

$$\ln K = -\frac{\Delta_{ch}G^\circ}{RT} - \frac{\mathfrak{N}e_0^2}{2D_s RT}\left(\frac{1}{r_{A_1^-}} - \frac{1}{r_{A_2^-}}\right). \quad (3.31)$$

Relaţia (3.31) este o ecuaţie liniară în $\frac{1}{D_s}$; reprezentînd grafic $\ln K$ $(= K_{A_1}/K_{A_2})$ în funcţie de $D_s^{-1}$, se obţine o dreaptă, al cărei coeficient unghiular este:

$$-\frac{\mathfrak{N}e_0^2}{2RT}\left(\frac{1}{r_{A_1^-}} - \frac{1}{r_{A_2^-}}\right),$$

iar ordonată la origine $-\Delta_{ch}G^\circ/RT$.
Semnul coeficientului unghiular depinde de raportul în care stau cele două raze ionice: dacă $r_{A_2^-} < r_{A_1^-}$, paranteza este negativă, iar coeficientul unghiular pozitiv; în caz contrar, el este negativ. Dacă $r_{A_1^-} = r_{A_2^-}$ efectul constantei dielectrice este nul.

Ordonata la origine permite calcularea raportului constantelor de aciditate intrinseci, lipsite de efecte electrostatice $(D_s \to \infty)$ Deci:

$$-\frac{\Delta_{ch}G^\circ}{RT} = \ln K_{D_s \to \infty} \quad (3.32)$$

Prin urmare, putem scrie:

$$\ln \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = -\ln\left(\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}\right)_{D_s \to \infty} - \frac{\mathfrak{N}e_0^2}{2D_s RT}\left(\frac{1}{r_{A_1^-}} - \frac{1}{r_{A_2^-}}\right). \quad (3.33)$$

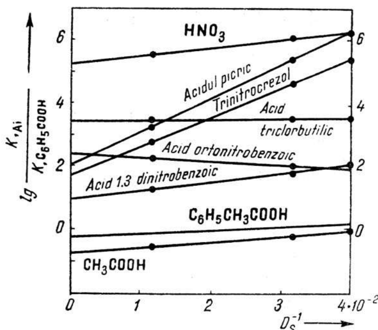



Fig. 3.15. Efectul constantei dielectrice asupra tăriei acide; ca etalon s-a ales constanta relativă de aciditate a acidului benzoic.

Efectul constantei dielectrice asupra constantelor de aciditate este ilustrat în figura 3.15. Ca etalon, pentru acizii de tip HA se folosește acidul benzoic, iar pentru cei cationici (de tip $NH_4^+$), ionul piridiniu. Pentru acest din urmă caz, în expresia (3.33) locul razelor $r_{A_i^-}$ este preluat de razele cationilor $r_{B_i^+}$.

Trebuie să se menționeze că echilibrul de disociere acidă este influențat, ca orice echilibru și de temperatură. Pentru a explica variația printr-un maxim a constantei de disociere, observată experimental, s-au elaborat formule empirice, de genul

$$\lg K = \lg K_{max} - b(T - T_{max})^2, \tag{2.34}$$

unde $K_{max}$ este valoarea maximă, înregistrată la temperatura $T_{max}$, iar $b$ o constantă avînd aceeași valoare pentru mulți acizi. Determinări experimentale au condus la următoarele temperaturi $T_{max}$: 22,6 °C pentru acidul acetic, 22 °C pentru apă, $<0$ °C pentru acidul fosforic (în primă treaptă,) 41 °C pentru amoniac etc.

Structura moleculară influențează puternic constanta de aciditate relativă. Efectele sînt deosebit de pregnante la acizii carboxilici și la bazele organice, pe ale căror molecule se grefează diverse grupări polare. Se disting efecte inductive, de conjugare (sau de rezonanță) și de hiperconjugare.

Efectele inductive constau în deplasarea electronilor $\sigma$ din cauza diferențelor de electronegativitate dintre atomi; substituenții inductivi care exercită atracția electronilor se simbolizează prin $-I$, iar cei care resping electronii spre centrul de reacție (unde are loc expulzarea protonului) se notează prin $+I$.

Efectul de conjugare (de rezonanță sau încă mezomeric) este cauzat de interacțiunea sistemelor de electroni $\pi$ din interiorul moleculei, soldată cu modificări de densitate electronică. Acest efect este important numai atunci cînd atît centrul de reacție cît și substituentul care exercită influen-

ţa asupra lui, au electroni $\pi$ sau orbitali $p$ disponibili, pentru conjugarea între ei. Se obişnuieşte simbolizarea efectului de conjugare prin $+R$ şi $-R$ (în general „efect R"), după cum substituentul exercită repulsie sau respectiv atracţie asupra norilor de probabilitate ai electronilor $\pi$.

În sfîrşit, efectul de hiperconjugare, mult mai atenuat, este asociat cu prezenţa atomilor de hidrogen legaţi de un atom de C aflat în poziţie $\alpha$ faţă de sistemul de electroni $\pi$. Cu alte cuvinte, grupele alchilice care posedă asemenea atomi de hidrogen exercită un slab efect $+R$, deşi ele nu conţin electroni $p$ sau $\pi$ disponibili.

O ilustrare clară a efectului inductiv ne oferă seriile de acizi care posedă substituenţi încărcaţi electronic; cei încărcaţi pozitiv vor exercita un pronunţat efect $-I$ soldat cu facilitarea ionizării hidrogenului carboxilic şi deci cu scăderea $pK_A$-ului (tab. 3.14), iar cei încărcaţi negativ vor cauza, printr-un efect $+I$, o mărire a $pK_A$-ului.

Datele din tabelul 3.14 evidenţiază de asemenea atenuarea efectului datorat substituentului polar pe măsură ce creşte distanţa care-l separă de centrul de reacţie.

Dacă influenţa inductivă a substituentului este evidentă în seria de acizi din tabelul 3.14, nu acelaşi lucru se constată în cazul altor acizi carboxilici substituiţi. Un exemplu în acest sens este acidul $ClCH_2CCOOH$, considerabil mai tare ($pK_A = 2{,}86$) decît acidul acetic ($pK_A = 4{,}76$). Explicaţia tradiţională a diferenţei de aciditate pune totul pe seama unui puternic efect inductiv $-I$, care favorizează disocierea protonului carboxilic. Fără îndoială, ea este valabilă în linii mari; justificată este şi neglijarea efectului de conjugare, dar substituirea atomului de hidrogen cu atomul de clor determină modificarea numărului de atomi de hidrogen $\alpha$, ceea ce poate produce efecte sterice nu tocmai neglijabile. Din acest motiv, o analiză riguroasă a situaţiei conduce la concluzia că exaltarea de aciditate în acidul monocloracetic se datorează unui efect inductiv $-I$, coroborat de unul steric şi de altul de hiperconjugare.

*Tabelul 3.14*

**Efectul $-I$ asupra ionizării unor acizi**

| Acidul | $pK_A$ |
|---|---|
| $CH_3COOH$ | 4,76 |
| $H_3\overset{+}{N}CH_2COOH$ | 2,35 |
| $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_2COOH$ | 3,55 |
| $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_3COOH$ | 4,03 |
| $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_4COOH$ | 4,23 |
| $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_5COOH$ | 4,37 |

*Tabelul 3.15*

**Efectul inductiv al clorului într-o serie de acizi carboxilici**

| Acidul | $pK_A$ |
|---|---|
| $CH_3COOH$ | 4,76 |
| $CH_3CH_2COOH$ | 4,88 |
| $ClCH_2COOH$ | 2,87 |
| $(CH_3)_2CHCOOH$ | 4,85 |
| $Cl_2CHCOOH$ | 1,36 |

De aceea, pentru a izola efectul inductiv al clorului, este mai nimerită compararea acidului cloracetic cu acidul propionic; în acest caz numărul atomilor de hidrogen α nu se modifică şi deci efectul de hiperconjugare este eliminat, iar razele van der Waals ale radicalului $CH_3$ şi ale atomului Cl sînt apropiate, ceea ce reduce la minim şi efectul steric asupra acidităţii. Similar, diferenţa dintre valorile $pK_A$ ale acizilor dicloracetic şi izobutilic se datorează practic exclusiv unui efect inductiv, asociat cu substituirea a doi radicali $CH_3$ cu doi atomi Cl. Tabelul 3.15 conţine datele care ilustrează discuţia de mai sus; se observă diferenţa mică (0,12) dintre valorile $pK_A$ ale acidului acetic şi propionic, ceea ce atestă contribuţia minoră a efectului de conjugare şi a celui steric.

În acizii aromatici din cauza rigidităţii inelului benzenic, efectele substituenţilor din poziţiile *meta* şi *para* sînt de mai mică importanţă decît a substituenţilor din *orto*, din cauza depărtării de centrul de reacţie. Spre deosebire de acizii alifatici, la cei aromatici se vor manifesta şi importante efecte de conjugare, pe lîngă efectele inductive. În tabelul 3.16 se observă efectul $-I$ asupra acidităţii fenolului conţinînd substituenţi de tipul $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$, mai puternic la izomerul *meta*- decît la cel *para*- substituit; ne-am aştepta la un pronunţat efect contrar $(+I)$ din partea substituenţilor negativi $-SO_3^-$ şi $-COO^-$, dar experienţa nu confirmă aşteptarea, din cauza suprapunerii unui puternic efect contrar $-R$. Deoarece efectul inductiv $+I$ este depăşit de efectul de conjugare $-R$, rezultanta va acţiona în sensul micşorării $pK_A$-ului (v. tab. 3.16). Suprapunerea aceloraşi efecte este responsabilă şi pentru inversarea acidităţilor observate la *p*-nitro- şi *p*-cianfenol, în comparaţie cu *meta*-derivaţii corespunzători (v. tab. 3.17); *m*-clorfenolul şi *p*-clorfenolul manifestă comportamentul scontat.

Din cauza efectului $-R$ semnalat, izomerii $p$-$NO_2C_6H_4OH$ şi $p$-$CNC_6H_4OH$ reclamă valori speciale pentru constanta de substituţie $\sigma$ din ecuaţia lui Hammett:

$$\lg K = \rho\sigma, \tag{3.35}$$

care stabileşte o legătură între aciditate şi efectul substituenţilor polari din molecula acidului arilic, grefaţi în poziţie *meta* sau *para*. Constanta $\sigma$

*Tabelul 3.16*

**Efectele unor substituenţi polari, încărcaţi electric, asupra acidităţii fenolului**

| Acidul | $pK_A$ |
|---|---|
| $C_6H_5OH$ | 9,97 |
| $m$-$(CH_3)_3\overset{+}{N}C_6H_4OH$ | 8,06 |
| $p$-$(CH_3)_3\overset{+}{N}C_6H_4OH$ | 8,35 |
| $p$-$\overline{O}_3SC_6H_4OH$ | 9,06 |
| $p$-$\overline{O}OCC_6H_4OH$ | 9,23 |

*Tabelul 3.17*

**Efecte ale unor substituenţi polari, neîncărcaţi electric, asupra acidităţii fenolului**

| Acidul | $pK_A$ |
|---|---|
| $C_6H_5OH$ | 9,97 |
| $m$-$ClC_6H_4OH$ | 9,13 |
| $p$-$ClC_6H_4OH$ | 9,41 |
| $m$-$NO_2C_6H_4OH$ | 8,35 |
| $p$-$NO_2C_6H_4OH$ | 7,15 |
| $m$-$CNC_6H_4OH$ | 8,57 |
| $p$-$CNC_6H_4OH$ | 7,97 |

depinde numai de substituent, pe cînd ρ este mai complex, depinzînd de reacţie, solvent şi temperatură. Ambele constante se găsesc tabelate pentru un mare număr de acizi şi substituenţi, astfel că aplicarea ecuaţiei lui H a m m e t t permite prevederea acidităţii unui derivat proaspăt preparat. Constanta $K$ reprezintă mereu raportul dintre aciditatea ce trebuie determinată $K_{A_1}$ şi aciditatea $K_{A_2}$ a compusului de referinţă.

Acizii polivalenţi disociază în trepte, cărora le corespund constante de aciditate relative cu atît mai diferite cu cît sînt mai apropiaţi în moleculă atomii de hidrogen sau grupările carboxil. De aceea, acizii anorganici, care au molecule relativ mici în comparaţie cu moleculele unor acizi organici polivalenţi, se vor distinge prin valori $pK_A$ mult mai deosebite decît $pK_{\overline{A}}$-urile acizilor organici (v. tab. 3.18). La aceştia din urmă efectele

*Tabelul 3.18*

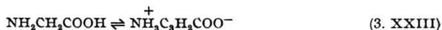
**Acidităţile unor acizi polivalenţi anorganici şi organici**

| Acidul | $pK_1$ | $pK_2$ | $pK_3$ | $pK_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | −3 | 1,93 | | |
| $H_2SO_3$ | 1,77 | 5,3 | | |
| $H_3PO_4$ | 2,148 | 7,21 | 12,3 | |
| $H_4P_2O_7$ | 0,85 | 1,96 | 6,54 | 8,46 |
| Acid oxalic | 1,271 | 4,266 | | |
| Acid malonic | 2,83 | 5,61 | | |
| Acid succinic | 4,207 | 5,638 | | |
| Acid maleic | 1,94 | 6,25 | | |
| Acid fumaric | 3,09 | 4,42 | | |

inductive sau cele de conjugare dependente de distanţă sînt bine ilustrate de constantele de aciditate din tabelul 3.18.

### 3.3.3 CÎTEVA CATEGORII SPECIALE DE ELECTROLIŢI

Aminoacizii constituie o categorie interesantă de electroliţi, deoarece ei conţin cel puţin cîte o grupă funcţională acidă şi bazică în moleculele lor. Glicina, sau acidul α-aminoacetic este capul de serie şi poate fi considerată ca un component tipic aminoacid alifatic al proteinelor. În mediu acid, el formează cationul: $\overset{+}{N}H_3CH_2COOH$. Carboxilul acetic este caracterizat printr-un $pK_A$ incomparabil mai mic decît ionul $CH_3NH_3^+$ (v. tab. 3.14 şi 3.9), ceea ce explică, la $p$H-uri intermediare, următoarea ionizare internă:



$$NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_3C_3H_2COO^- \qquad (3.\,XXIII)$$

În mediu alcalin se manifestă şi funcţia acidă foarte slabă $-\overset{+}{N}H_3$, conform reacţiei:



$$\overset{+}{N}H_3CH_2COO^- + B \rightleftharpoons BH^+ + NH_2CH_2COO^- \qquad (3.XXIV)$$

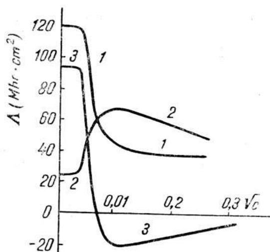



Fig. 3.16. Variația conductibilității echivalente cu concentrația electrolitului coloidal (soluție apoasă de bromură de cetilpiridiniu), la 35 °C.

Probleme interesante se ivesc atunci cînd se consideră coeficientul de activitate care trebuie să se atribuie ionului îngemănat. Faptul că valoarea coeficientului de activitate scade cu creșterea concentrației pînă la aproximativ 1/3 din valoarea caracteristică unui electrolit de tip, 1 : 1, constituie un argument atît în favoarea unei comportări neideale a soluțiilor de aminoacizi cît și pentru o mișcare liberă, independentă, a sarcinilor, cu toate că amfiionul este mai degrabă echivalent cu o pereche ionică internă.

O altă categorie specială de electroliți o constituie electroliții coloidali. De obicei termenul se acordă tuturor solurilor liofile încărcate, precum și soluțiilor de săpunuri de detergenți sintetici, cationi, de tipul amoniului cuaternar, conținînd radicali cu catenă lungă etc., care se comportă în soluție diluată ca orice electrolit normal, dar care formează agregate micelare sau asociate de mai mulți ioni, peste anumite concentrații critice.

Formarea micelelor este demonstrată, de exemplu, prin scăderea bruscă a conductibilității (fig. 3.16) ; la concentrații mai mici decît $10^{-3}M$, bromura de cetilpiridiniu, $C_{16}H_{33}NC_5H_4^+Br^-$, se manifestă ca un electrolit 1 : 1-valent, respectînd ecuația lui O n s a g e r, dar la concentrații mai mari, Λ scade brusc. Micelele de bromură de cetilpiridiniu, constau din vreo 68 de cationi de cetilpiridiniu, orientați astfel încît gruparea încărcată să se găsească spre apă, iar radicalii lungi hidrocarbonați spre interiorul micelei, formînd o rețea neregulată. Fixarea unor ioni $Br^-$ la suprafața micelei va determina o scădere substanțială a numărului de ioni disponibili pentru transportul curentului. Pe de altă parte, micela, posedînd un mare număr de sarcini electrice va cauza o creștere a forței ionice în soluție, soldată cu micșorarea mobilității ambelor feluri de ioni. Aceste două efecte acționează împotriva creșterii de mobilitate a ionului organic survenită în urma aglomerării în micele (forța de frecare la mișcarea micelei este mult mai mică decît aceea care ar fi produsă la mișcarea ionilor constituenți separați).

Făcîndu-se determinări de numere de transport (H a r t l e y), s-au pus în evidență efectele menționate ; creșterea de mobilitate a micelei în comparație cu cationii constituenți reiese din variația curbei $\Lambda_+$ (curba *2*) ; rezultatul asocierii unui mare număr de ioni $Br^-$ cu micela este ilustrat de variația conductibilității echivalente a anionului, $\Lambda_-$ (curba *3*). Conductibilitatea echivalentă ionică aparentă ia valori negative la concentrația critică, arătînd astfel faptul că spre catod sînt transportați mai mulți ioni

$Br^-$ (constituenţi ai asociatelor cu micelele) decît spre anod. După H a r t l e y, la concentraţia critică ar avea loc asocierea:



$$68\ C^+ + 68\ Br^- \rightleftharpoons [C_{68}Br_{53}]^{15+} + 15\ Br^- \qquad (3.\ XXV)$$

unde $C^+$ reprezintă ionul cetilpiridiniu.

Polielectroliţii diferă de electroliţii coloidali prin distribuţia sarcinii pe ionul cu masă moleculară mare. În timp ce micelele tipice sînt sferice, denumirea de polielectrolit se acordă unor substanţe ca acidul polimetacrilic sau o sare de polivinilpiridină, în care fiecare segment din polimerul avînd lanţul lung, transportă o grupare ionizată sau ionizabilă.

Dacă soluţiei de acid polimetaacrilic, care este un acid slab şi are molecula încîrligată, i se adaugă hidroxid alcalin, soluţia se umflă, din cauza repulsiei electrostatice dintre grupele carboxilice ionizate şi în absenţa unor adaosuri de săruri, lanţurile hidrocarbonate ale acizilor complet neutralizaţi se întind. Prezenţa în soluţie a unor săruri măreşte forţa ionică şi diminuează forţele repulsive dintre grupările ionizate, ceea ce determină atenuarea transformărilor observate în absenţa sărurilor.

Termodinamica soluţiilor de polielectroliţi este mult complicată din cauza suprapunerii simultane a unor termeni configuraţionali şi electrostatici în energia sistemului.

Determinări conductometrice au arătat că asocierile dintre ionii polielectroliţilor sînt la fel de puternice ca şi la electroliţii coloidali. S-a calculat, de exemplu, că aproximativ 2/3 din ionii de $Na^+$ dintr-o soluţie diluată de poliacrilat de sodiu, sînt asociaţi cu anionii de poliacrilat şi migrează cu ei.

# Bibliografie


1. L. I., A n t r o p o v. *Teoreticeskaia Electrohimia,* I-vo V. S., Moskva, 1965, partea I, cap. 5.
2. J. O'M, B o c k r i s şi A. K. N. R e d d y. *Modern Electrochemistry.* Plenum Press, New York, 1970, cap. 5.
3. P. D., B o l t o n şi L. G., H e p l e r. *Polar Substituent Effects and the Ionization of Acids,* Quart. Rev., **25** (4), 521, 1971.
4. B. E., C o n w a y. *Proton Solvation and Proton Transfer Processes in Solution,* în: Modern Aspects of Electrochemistry, **3**, 43, 1964.
5. C. W., D a v i e s. *Electrochemistry.* G. Newnes Ltd., London, 1967, cap. 6, 7, 10, 18.
6. J. R. J o n e s. *Acidities of Carbon Acids.* Quart. Rev., *25*, 365, 1971.
7. G., N i a c, şi E., S c h ö n b e r g e r, *Chimie Fizică* 3, Editura tehnică, Bucureşti, 1970, secţ. 1, 2, 4.
8. The Chemical Rubber Co. (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 50-th ed., (1969—70), Cleveland, Ohio.

# 4.

# ELECTRONUL HIDRATAT

## 4.1 INTRODUCERE

Cu mai bine de un secol în urmă, în 1864, W e y l găsea că metalele alcaline se solvă în amoniac lichid, dînd soluţii de culoare albastră, stabile, dacă erau pure. În 1908, K r a u s făcea presupunerea că, în amoniacul lichid metalele alcaline se găsesc în echilibru cu cationii proprii şi electroni solvataţi. De atunci încoace, proprietăţile electronului amoniacat au fost mult studiate, prin metoda conductibilităţii, *RES*, *RMN* şi spectroscopie optică, iar proprietăţile sale reducătoare mult exploatate în sinteza organică. În general metalele alcaline sînt dizolvate, iar electronii solvataţi care se formează sînt relativ stabili în amine şi eteri, lichide cu constantă dielectrică mare şi proprietăţi donoare accentuate. Sărurile cristaline topite, soluţiile de metale în halogenuri alcaline topite şi sărurile de tetraalchilamoniu electrolizate, constituie de asemenea medii de stabilizare ale electronului. Recent (1967), s-a descoperit că şi solvenţii aprotici, cum este de exemplu hexametilfosforamida, formează cu metalele alcaline soluţii albastre, reducătoare, stabile cîteva ore.

Electronul hidratat a fost decelat de radiochimişti în jurul anului 1958. Pînă la acea dată se credea că în apa iradiată cu raze $X$, $\gamma$ sau electroni, unica specie reducătoare o constituie atomii de hidrogen. Descoperirea unor anomalii în mecanismul acestor reacţii a condus la concluzia că alături de hidrogen trebuie să existe încă o specie reducătoare, care s-a dovedit a fi electronul hidratat.

Electronii hidrataţi ($e^-_{aq}$) iau naştere prin încetinirea pînă la energii termice a electronilor rezultaţi în urma unei excitări electrice, fotochimice sau termice, a atomilor aflaţi într-o soluţie apoasă. Descoperirea lor tîrzie se datorează faptului că sînt greu de deosebit chimic de atomii de hidrogen, cu care au fost confundaţi. De fapt, $e^-_{aq}$ şi H constituie o pereche conjugată acido-bazică, în care cel dintîi constituie baza şi are deci puterea reducătoare mai mare. Prin descoperirea electronului hidratat s-au elucidat multe mecanisme de reacţie, în special din domeniul chimiei radiaţiilor şi a fotochimiei; de asemenea, o serie de alte mecanisme vor trebui reconsiderate, avînd în vedere intervenţia dovedită a electronului hidratat.

Neavînd masă nucleară, electronul hidratat se transformă cu multă uşurinţă, ceea ce explică marea lui reactivitate şi stabilitatea redusă. Este indiscutabil agentul reducător cel mai simplu şi mai energic al apei, iar

viața lui medie este de ordinul $10^2$ μs. De aceea studierea electronului hidratat a fost facilitată de apariția acceleratorilor electronici avînd debite ale dozei mari și pulsuri scurte, capabili să-i genereze în concentrații mari. Azi, grație acceleratorilor și spectroscopiei reacțiilor rapide, cercetarea electronului hidratat a fost mult simplificată; este posibilă urmărirea dispariției benzii de absorbție în intervale variind între aproximativ $10^{-6}$ și $10^{-2}$ s. În anumite condiții timpul de înjumătățire al electronului hidratat poate fi mărit și deci reactivitatea sa micșorată; descompunerea spectrului său oferă un minunat mijloc de măsurare a vitezelor de reacție cu substanțele solubile în apă. Pînă în 1962, cînd spectrele acestea nu erau disponibile, chimiștii foloseau cinetica competitivă și obțineau constante de viteză relative. Metoda a revelat multe din proprietățile electronului hidratat și a sugerat diverse metode noi de producere a lor.

## 4.2 DECELAREA ELECTRONULUI HIDRATAT

Figura 4.1 reproduce spectrul de absorbție al electronului hidratat, fotografiat de Hart și Boag (1962), folosind un fascicul de electroni de 1,8 MeV, în pulsuri de 2μs, îndreptate asupra unei soluții de carbonat de sodiu *a* și apă dezaerată *b*. Se observă prezența unui maxim bine definit în jurul valorii de 700 nm.

Mai simplă și mai precisă decît tehnica spectrofotografică, spectrofotometria oferă și posibilitatea obținerii de date referitoare la cinetica reacției de consumare a electronului hidratat în reacțiile cu diverse combinații prezente în soluția iradiată. În figura 4.2 este reprodusă curba de descompunere a spectrului unei soluții, care în momentul pulsului de iradiere avea o concentrație de 18 nM $e_{aq}^-$, la o lungime de undă de 690 nm. Linia orizontală superioară este trasată cu 20 ms înainte de pulsul de raze *X* (avînd durata de 0,4 μs) și care corespunde unei transmisii luminoase de 100%. Prezența unor substanțe reactive față de $e_{aq}^-$ accelerează descompunerea acestuia din urmă iar efectul lor asupra curbei de descompunere servește ca bază pentru calcule cinetice. În general, se caută realizarea unor astfel de condiții încît $e_{aq}^-$ să se consume prin reacții de ordinul *I* sau *II* (în raport cu $e_{aq}^-$), cînd constantele de viteză se pot obține

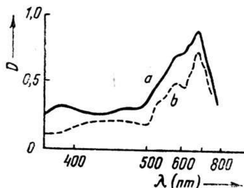



Fig. 4.1. Spectrul de absorbție al $e_{aq}^-$ în soluții iradiate:
*a* — $Na_2CO_3$, 0,05*M* și *b* — apă dezaerată

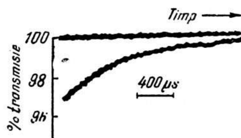


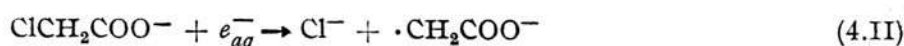

Fig. 4.2. Curba de descompunere a spectrului $e_{aq}^-$ la $pH = 8,3$, 690 nm și concentrație inițială de 18 $nMe_{aq}^-$.

relativ uşor şi precis. Reacţiile de ordinul *I* au loc între electroni hidrataţi pe de o parte şi solvat sau solvent pe de altă parte, iar cele de ordinul *II* prin combinarea a doi electroni hidrataţi între ei, cum se întîmplă de exemplu în soluţii alcaline saturate cu hidrogen:

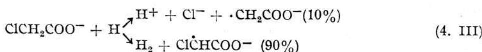


$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (4.\ I)$$

Pentru a ilustra metoda competitivă vom considera de exemplu reacţia acidului cloracetic cu $e^-_{aq}$, şi atomi de hidrogen:

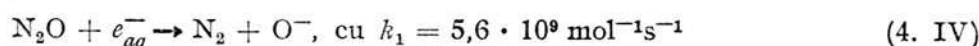


$$ClCH_2COO^- + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + \cdot CH_2COO^- \qquad (4.II)$$



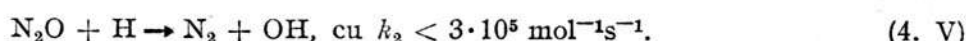
$$ClCH_2COO^- + H \begin{cases} \nearrow H^+ + Cl^- + \cdot CH_2COO^- (10\%) \\ \searrow H_2 + Cl\dot{C}HCOO^- \ (90\%) \end{cases} \qquad (4.\ III)$$

Reacţia cu atomii de hidrogen produce în principal (90%) hidrogen molecular, pe cînd electronul hidratat produce întotdeauna ioni $Cl^-$. Această metodă a pus în evidenţă electronul hidratat nu numai în radioliză ci şi în mai multe reacţii fotochimice şi termice. În alte cazuri, distincţia dintre $e^-_{aq}$ şi H se poate face pe baza diferenţei de reactivitate faţă de $N_2O$ sau $CH_3OH$. Cu primul, reacţiile au loc în felul următor:



$$N_2O + e^-_{aq} \rightarrow N_2 + O^-, \text{ cu } k_1 = 5{,}6 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1} \qquad (4.\ IV)$$

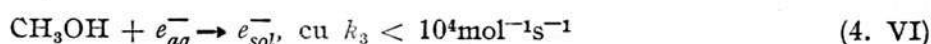
şi



$$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH, \text{ cu } k_2 < 3 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}. \qquad (4.\ V)$$

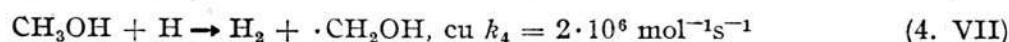
Diferenţa de reactivitate, exprimată prin raportul constantelor de viteză corespunzătoare, este de $\sim 2 \cdot 10^4$.

Cu metanolul, reacţiile sînt:



$$CH_3OH + e^-_{aq} \rightarrow e^-_{sol}, \text{ cu } k_3 < 10^4 \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1} \qquad (4.\ VI)$$

şi



$$CH_3OH + H \rightarrow H_2 + \cdot CH_2OH, \text{ cu } k_4 = 2 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1} \qquad (4.\ VII)$$

De astă dată, reactivitatea atomilor de hidrogen e mai mare, cu un factor ce depăşeşte $2 \cdot 10^2$.

Dacă în locul $N_2O$ sau metanolului, luaţi separat, se ia amestecul lor, se obţine un sistem extrem de eficient de diferenţiere a celor două specii; cu $e^-_{aq}$ se obţine azot, iar cu atomii de hidrogen are loc degajare de hidrogen molecular. Această metodă este mai sensibilă şi mai uşor de aplicat decît metoda spectrofotometrică a cărei utilizare este limitată la anumite condiţii.

## 4.3 CARACTERISTICI ALE ELECTRONULUI HIDRATAT

Una din proprietăţile importante ale $e^-_{aq}$ este timpul de înjumătăţire, din a cărui valoare se poate deduce reactivitatea faţă de apă şi echilibrul chimic cu apa; constanta de echilibru permite apoi calcularea unor para-

metri termodinamici caracteristici. Valoarea timpului de înjumătăţire depinde de *p*H-ul soluţiei; de exemplu în soluţii neutre ea se cifrează la 230 μs şi se datorează în primul rînd reacţiei cu cei $10^{-7}$ ioni gram de $H^+$ prezenţi. Pentru a micşora efectul reacţiei cu atomii de hidrogen, radicalii hidroxil şi ionii hidrogen formaţi în timpul pulsului de raze *X*, Hart şi colaboratorii (1966) au lucrat cu concentraţii de $e_{aq}^- < 10^{-8}$ *M* şi la un $pH = 8{,}3$. În aceste condiţii, reacţia cu apa:



$$e_{aq}^- + H_2O \rightleftharpoons H + OH^- \qquad (4.\ IX)$$

are o viteză specifică de 16 $mol^{-1}s^{-1}$, iar viaţa medie în apă pură este:

$$\frac{0{,}693}{55{,}5} \cdot 16 = 780\ \mu s.$$

Soluţiile alcaline prelungesc viaţa electronului hidratat, graţie reacţiei regeneratoare:



$$H + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O \qquad (4.\ X)$$

La $pH > 9{,}6$ viaţa medie a $e_{aq}^-$ atinge ordinul milisecundelor. În soluţie alcalină diluată, principala reacţie consumatoare de electroni hidrataţi este:



$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (4.\ I)$$

La $pH < 9{,}6$ reacţia de formare a hidrogenului molecular, după schema:



$$e_{aq}^- + H \rightarrow OH^- + H_2 \qquad (4.\ XI)$$

şi a hidrogenului atomic:



$$e_{aq}^- + H^+ \rightarrow H, \qquad (4.\ XII)$$

micşorează viaţa sa. Hidrogenul molecular este complet inert faţă de $e_{aq}^-$.

S-a calculat constanta de echilibru *K* a reacţiei cu apa:

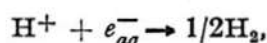


$$e_{aq}^- + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H + OH^- \qquad (4.\ IX)$$

găsindu-se:

$$K = k_1/k_2 = 16/2{,}3 \cdot 10^7 = 7 \cdot 10^7. \qquad (4.1)$$

Entalpia liberă $\Delta G$ corespunzătoare, valorează $+8{,}4$ kcal/mol. Din entalpia liberă $\Delta G$, a reacţiei de reducere a ionilor hidrogen:



$$H^+ + e_{aq}^- \rightarrow 1/2H_2,$$

care se cifrează la $+63{,}9$ kcal/mol, se calculează un potenţial redox standard de $-2{,}77$ volţi (Baxendale, 1964). Entalpia liberă de hidratare a electronului este puternic negativă ($-1{,}66$ eV după Baxendale, 1964; $-1{,}70$ eV după Jortner, 1966), şi se apropie foarte mult de energia maximului de absorbţie optică (1,72 eV).

Electronul hidratat este un agent reducător mai energic decît hidrogenul atomic, diferenţa dintre potenţialele lor redox standard valorînd 0,7 V.

*Tabelul 4.1*

**Conductibilitățile echivalente ale electronului hidratat, amoniacat și a ionului $OH^-$**

| Specia | $\Lambda$(Mho · cm²)la 25°C |
|---|---|
| $OH^-$ | 198,6 |
| $e_{aq}^-$ | 177 |
| $e_{am}^-$ | 1022 |

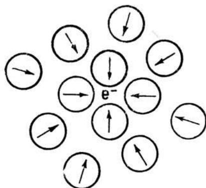



Fig. 4.3. Schema electronului hidratat.

Potențialul redox standard de—2,77 V, situează $e_{aq}^-$ în seria potențialelor redox, după Na și înaintea Sr.

Măsurătorile de conductibilitate au demonstrat nu numai sarcina unitară negativă a electronului hidratat, ci și marea sa mobilitate; astfel, conductibilitatea echivalentă a $e_{aq}^-$ nu diferă mult de cea a ionului $OH^-$, dar este mult inferioară conductibilității echivalente a electronului amoniacat, $e_{aq}^-$ (tab. 4.1)

Electronul hidratat este un ion puternic colorat, tocmai ca și electronul amoniacat. Procesul de hidratare sau de solvatare are loc prin polarizarea moleculelor de solvent, în urma interacțiunilor de tip electron-dipol. Cîmpul datorat electronului induce în moleculele de solvent un astfel de potențial încît electronul este captat ca într-o trapă și stabilizat. Energia de solvatare, coeficientul de difuzie și distanța pînă la care se manifestă interacțiunea, atestă o distribuție de sarcină superioară celei existente în jurul ionului $I^-$; raza distribuției de sarcină este cuprinsă între 0,25 și 0,30 nm. În stare fundamentală raza $e_{aq}^-$ ar fi de 0,28 nm, cu o rază a cavității de 0,145 nm, egală cu distanța care separă 2 atomi de oxigen în apă; figura 4.3 reproduce acest model. În tabelul 4.2 sînt date cîteva din mărimile fizice caracteristice electronului hidratat.

*Tabelul 4.2*

**Proprietăți ale electronului hidratat**

- Maximul spectrului de absorbție, $\lambda_{max} = 720$ nm
- Coeficientul molar de extincție, la maximul de absorbție, $E_{720} = 18\,500$ mol$^{-1}$ cm$^{-1}$
- $G$: 2,6 ioni/100 eV
- $pK$, pentru reacția: $e_{aq}^- + H_2O \rightleftharpoons H + OH^-$ este 6,16
- $T_{1/2}$ (pentru reacția cu apa): 780 μs( la $pH = 8,3$)
  : 230 μs (la $pH = 7$)
- Constanta de difuzie: $4,7 \cdot 10^{-5}$ cm²s$^{-1}$
- Potențial redox standard, $\varepsilon°$: $-2,77$ V
  ($e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow 1/2\ H_2 + H_2O$)
- $\Delta G^{\circ}_{hidratare}$: $-37,2$ kcal/mol
- $\Delta H^{\circ}_{hidratare}$: $-37,8$ kcal/mol
- $\Delta S^{\circ}_{hidratare}$: $-1,9$ cal/mol · grad

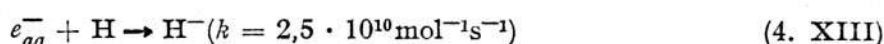
## 4.4 DESPRE REACȚIILE ELECTRONULUI HIDRATAT

Datorită reactivității mari (viteze de reacție mari) și rolului său fundamental în procesele de transfer electronic, electronul hidratat prezintă mare importanță pentru studiul mecanismelor reacțiilor de reducere. În general

vitezele mari de reacţie ale $e_{aq}^-$ se corelează cu disponibilitatea unor orbitali vacanţi în partenerul de reacţie. Deseori aceste reacţii sînt controlate de difuzie, nu necesită energie de activare, sau numai una mică (3—4 kcal/mol) şi sînt însoţite de schimb apreciabil de entalpie liberă. Aceste fapte atestă un efect redus al barierei de energie potenţială dintre $e_{aq}^-$ şi reactant asupra vitezei de transfer electronic, deşi electronul hidratat este reţinut în caja de hidratare cu o energie de ~40 kcal/mol. Apoi, nu trebuie neglijate nici unele restricţii de energie potenţială, datorate electronilor exteriori aparţinînd particulei care acceptă electronul şi nici bariera energetică datorată învelişului de hidratare al acesteia. Însumarea efectelor enumerate ar trebui să creeze o barieră de energie potenţială net superioară celei aproape invariant observate de ~3,5 kcal/mol. Se poate deci conchide că, datorită dimensiunilor sale mici, electronul traversează bariera energetică prin efect tunel, fără a forma stări de tranziţie. Tunelarea depinde, evident, de înălţimea şi lăţimea barierei de energie şi de variaţia totală de energie înregistrată în cursul reacţiei. Lăţimea barierei de energie depinde de distanţa care separă electronul de orbitalul vacant din partenerul de reacţie. Mecanismul prin tunelare este mult favorizat de diferenţa mare dintre nivelul de energie al electronului încorporat în particula acceptoare şi nivelul energetic al electronului hidratat; cel din urmă trebuie să fie superior celui dintîi. Atunci cînd afinitatea pentru electron a reactantului depăşeşte net 40 kcal/mol, reacţia are loc fără prealabila modificare a configuraţiei electronice interne şi a învelişului de hidratare a reactantului; este tocmai ceea ce se constată în multe reacţii ale $e_{aq}^-$, controlate de difuzie. Lucrurile se schimbă în cazul reacţiilor cu molecule sau ioni care dobîndesc o afinitate apreciabilă pentru electron numai după o prealabilă rearanjare a configuraţiei electronice şi a învelişului de hidratare. Să considerăm un asemenea reactant, care în stare fundamentală manifestă o afinitate mică pentru electron. Apropierea lui de electronul hidratat pînă la o anumită distanţă critică va determina o probabilitate mică, dar diferită de zero, de a găsi electronul în reactant. Această probabilitate se poate asimila cu un coeficient de „tunelare”. Dacă reactantul se reorganizează structural într-o configuraţie care acceptă electronul într-un nivel energetic inferior, probabilitatea de încorporare a acestuia este mărită. Dacă reorganizarea creează o diferenţă de nivel energetic mai mare decît 40 kcal/mol, reacţia va tinde să se desfăşoare complet. Viteza globală a reacţiei va depinde de nivelul iniţial al electronului şi de iuţeala de rearanjare a produsului stabil. Dacă cel dintîi parametru este mai important, reacţia nu va avea energie de activare; dacă rearanjarea intermoleculară necesită o energie de activare de 3—4 kcal/mol, se va înregistra un acord cu măsurătorile experimentale. Acest mecanism ar constitui singura explicaţie plauzibilă pentru o serie de reacţii ale electronului hidratat cu unii compuşi aromatici sau carbonilici, ale căror viteze specifice se întind pe mai multe ordine de mărime, dar au practic aceeaşi energie de activare. Multe din aceste substanţe au o afinitate pentru electron prea mică pentru a concura cu energia de hidratare a electronului fără o rearanjare structurală a produsului de reacţie.

Reacţiile electronului hidratat cu H şi OH, ambii produşi de radioliză ai apei, sînt controlate de difuzie; cu hidrogenul are loc mai întîi saturarea

orbitalului vacant, formîndu-se anionul $H^-$, care apoi reacţionează cu apa, cu liberare de hidrogen molecular:

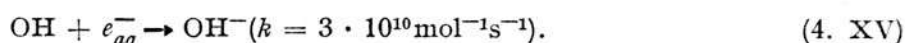


$$e_{aq}^- + H \rightarrow H^- (k = 2{,}5 \cdot 10^{10} mol^{-1}s^{-1}) \qquad (4.\ XIII)$$



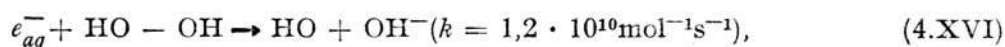
$$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2 \qquad (4.\ XIV)$$

şi



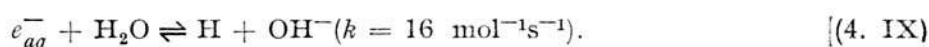
$$OH + e_{aq}^- \rightarrow OH^- (k = 3 \cdot 10^{10} mol^{-1}s^{-1}). \qquad (4.\ XV)$$

Reacţia cu peroxidul de hidrogen, un alt produs primar de radioliză al apei, duce la ruperea legăturii peroxidice, cu paralela apariţie a două vacanţe în orbitalii celor două fragmente, dintre care una va fi ocupată de electron:



$$e_{aq}^- + HO - OH \rightarrow HO + OH^- (k = 1{,}2 \cdot 10^{10} mol^{-1}s^{-1}), \qquad (4.XVI)$$

Neavînd orbital vacant, molecula de apă se comportă ca un sistem saturat faţă de electronul hidratat, ceea ce ar sugera absenţa vreunei interacţiuni chimice. Totuşi, există dovezi sigure despre reacţia dintre $H_2O$ şi $e_{aq}^-$, dar ea se desfăşoară de $10^7$ ori mai lent decît reacţiile controlate de difuzie; produşii de reacţie sînt H şi $OH^-$:



$$e_{aq}^- + H_2O \rightleftharpoons H + OH^- (k = 16\ mol^{-1}s^{-1}). \qquad (4.\ IX)$$

Moleculele neutre precum şi ionii pozitivi sau negativi reacţionează cu electronul hidratat cu viteze ce depind în largă măsură de disponibilitatea vacanţelor din orbitalii lor. Ionii negativi saturaţi electronic, cum sînt $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $CN^-$, $CNO^-$, $Cl^-$, $C_2O_4^{2-}$, $N_3^-$, $H_2PO_4^-$ reacţionează cu viteze mai mici decît $10^7$ $mol^{-1}s^{-1}$; ca şi cu apa, în cazul cînd are loc, reacţia pare că se soldează cu ruperea unor legături chimice. Figura 4.4 conţine constantele de viteză ale reacţiilor unor molecule şi ioni cu electronul hidratat.

Studii recente (W a l k e r, 1966) au scos la iveală faptul că în reacţia dintre sodiul metalic şi apă, produsul primar este electronul hidratat şi că de fapt trebuie să se scrie:



$$Na + H_2O \rightarrow Na^+ + e_{aq}^- \qquad (4.\ XVII)$$

Cercetările s-au efectuat cu metoda cineticii competitive, folosind $N_2O$ şi $CH_3OH$ drept substanţe indicatoare. Totodată s-a demonstrat absenţa hidrogenului atomic intermediar, iar hidrogenul molecular care se degajă, se formează prin reacţia radiochimică:



$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (4.\ I)$$

La electroliză, atunci cînd potenţialul catodului este puternic negativ ($< -2{,}7$ V), este posibilă stabilirea unei concentraţii staţionare de electroni hidrataţi. Pare însă puţin probabilă apariţia sa ca specie iniţială, la

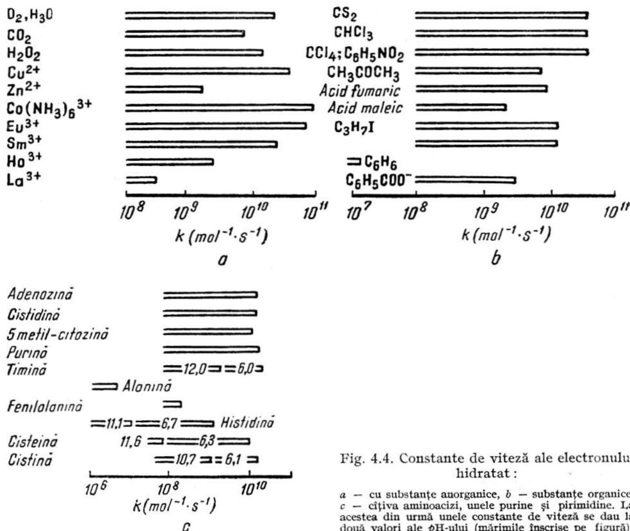



Fig. 4.4. Constante de viteză ale electronului hidratat:

*a* — cu substanțe anorganice, *b* — substanțe organice, *c* — cîțiva aminoacizi, unele purine și pirimidine. La acestea din urmă unele constante de viteză se dau la două valori ale *p*H-ului (mărimile înscrise pe figură).

degajarea hidrogenului sau la alte procese catodice care au loc pe metale avînd bune proprietăți electrocatalitice, care chemisorb H și pe care degajarea $H_2$ se poate desfășura cu viteze mari, dar la potențiale catodice relativ joase.

## 4.5 CONCLUZII

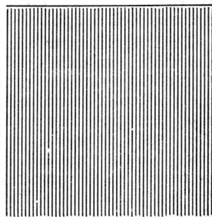
Identificarea electronului hidratat ca principală specie reducătoare în apa iradiată și descoperirea producerii sale pe cale fotochimică, în reacțiile de transfer de sarcină în electroliză și în anumite reacții termice, are consecințe deosebite în chimie și biologie. Avînd în vedere formarea sa, în radioliză, din electroni termici și în fotoliză din ioni excitați, este evidentă apariția sa ca intermediar și sub influența luminii. Avînd în vedere marea sa reactivitate cu $CO_2$ (v. fig. 4.4), el ar putea constitui specia reducătoare primară implicată în fotosinteză. Aceasta face ca, actualmente, să fie necesară reconsiderarea mecanismelor propuse în radiochimie, fotochimie, electroliză ș.a. Deși reacțiile electronului hidratat nu sînt specifice cu diversele combinații, calea utilizării sale ca reactiv analitic nou, este deschisă. Dato-

rită coeficientului său de extincție molar mare, el poate fi sesizat în concentrații foarte mici ($10^{-9}M$); aceasta permite decelarea în concentrații submicromolare a unor compuşi cu care viteza specifică de reacție depăşeşte valoarea $10^9$ $mol^{-1}s^{-1}$.

În virtutea faptului că este principalul agent reducător generat în mediu apos, electronul hidratat dobîndeşte o mare importanță în radiobiologie. Cunoscîndu-se reactivitatea electronului hidratat cu o serie de compuşi de importanță biologică, problema localizării atacului radiațiilor este mult simplificată. Pentru radiobiolog este esențial faptul că $e_{aq}^{-}$ reacționează mult mai repede cu constituenții purinici şi pirimidinici ai *ADN* decît cu aminoacizii constituenți ai proteinelor. *ADN* este aproape singur sediul unor atacuri din partea electronului hidratat în timpul iradierii, deşi există cîteva legături foarte reactive şi în sînul proteinelor. Cunoaşterea constantelor de viteză constituie un prețios ajutor în înțelegerea acestor reacții complexe; printre altele, ea permite explicarea efectului terapeutic al radiațiilor în tratamentul cancerului. Cunoaşterea constantelor de viteză nu e lipsită de interes nici în chimia alimentară, unde sterilizarea prin iradiere se practică pentru conservarea alimentelor pe o scară din ce în ce mai largă; reactivitatea diferită a electronului hidratat față de diverşii componenți care conferă gust şi aromă alimentelor, poate fi exploatată în perfecționarea acestui mod de conservare.

## Bibliografie


1. B. E., Conway şi D. J., MacKinnon. *Involvement of Hydrated Electrons in Electrode Processes.* J. Phys. Chem., **74**, 3663, 1970
2. E. J., Hartl. *Hydrated Electron,* Survey of Progress in Chemistry, **5**, 129, 1969
3. L., Oniciu, *Electronul hidratat.* Rev. Fiz. Chim., ser. A, **7**, 401, 1970



**PARTEA A DOUA**

# TRAVERSAREA INTERFEȚEI METAL-ELECTROLIT

# 5.

# BAZELE TERMODINAMICE ȘI CINETICE ALE REACȚIILOR DE ELECTROD

## 5.1 POTENȚIALE. ELECTROZI. FEM

### 5.1.1 POTENȚIAL INTERN, POTENȚIAL EXTERN ȘI POTENȚIAL DE SUPRAFAȚĂ

Adsorbția particulelor încărcate sau neutre la suprafața electrodului și viteza reacțiilor de electrod sînt condiționate de mărimea și profilul diferenței de potențial dintre metal și soluția de electrolit aflată în contact cu el. Originea și natura acestei diferențe de potențial este esențială în înțelegerea cineticii de electrod a termodinamicii electrochimice și a adsorbției electrochimice (electrosorbție).

Se reamintește că potențialul electrostatic $V_X$ în punctul $X$, aflat în vid este egal cu travaliul efectuat pentru aducerea sarcinii unitare pozitive de la infinit, unde $V$ este arbitrar și convențional nul, pînă la punctul $X$ considerat; se presupune că în timpul transportului, sarcina unitară nu modifică cîmpul electric.

Dacă sarcina trebuie să traverseze în drumul său medii materiale de densități variabile, definirea potențialului nu mai este atît de simplă. Complicația este generată de porprietățile în același timp electrice și chimice ale particulei purtătoare de sarcină (electron sau ion); traversarea interfeței presupune învingerea simultană a unor forțe chimice și electrostatice. Nu există deosebiri esențiale între originile acestor tipuri de forțe, electrice în ultima analiză, în ambele cazuri. Dar în timp ce forțele electrostatice rezultă de pe urma repartiției macroscopice, în anumite regiuni a sarcinilor pozitive sau negative excedentare, forțele chimice intermoleculare provin de pe urma separării sarcinilor la scară moleculară (dipoli permanenți sau induși, centre pozitive sau negative în rețea etc.), ceea ce aduce cu sine pentru acestea din urmă o lege de variație cu distanța $r$ proporțională cu $1/r^6$ și prin urmare o rază de acțiune mult mai mică decît a forțelor electrostatice. Întrucît cele două tipuri de interacțiuni nu derivă dintr-un potențial comun, separarea contribuțiilor lor la travaliul total efectuat este teoretic dificilă și practic imposibilă.

De aceea noțiunea de potențial, utilizată fără altă precizare, este un termen echivoc. Nu este indiferent, de exemplu, dacă punctul $X$ oarecare se găsește în exteriorul sau interiorul fazei conductoare (electrod). În acest sens se distinge un potențial extern (sau V o l t a) notat cu $\psi$, referitor la un punct aflat în exteriorul fazei conductoare, cît mai aproape de suprafață, dar în afara razei de acțiune a forțelor chimice și un potențial intern (sau G a l v a n i), notat cu $\phi$, care este potențialul unui punct $X$ aflat în inte-

riorul metalului; acesta din urmă constituie aşa-numitul potenţial electrostatic al unui metal. Prezenţa unui strat dipolar, inevitabil la suprafaţa conductorului, cauzează o variaţie bruscă a potenţialului electrostatic în momentul traversării suprafeţei. De aceea potenţialul G a l v a n i $\phi$ apare ca o sumă a potenţialului extern V o l t a $\psi$ şi a potenţialului caracterizînd stratul dipolar superficial, numit potenţial de suprafaţă (sau superficial) notat cu $\chi$. Experienţa nu permite determinarea acestuia din urmă deoarece, practic este imposibilă separarea contribuţiei pur chimice de cea pur electrostatică din travaliul total cheltuit cu aducerea de la infinit a ionului sau electronului pînă în punctul $X$ din interiorul fazei conductoare (metal).

Pentru a reflecta caracterul complex al interacţiunilor — chimice şi electrice — la propunerea lui G u g g e n h e i m, B r ö n s t e d şi L a n g e, s-a întrodus noţiunea de potenţial electrochimic $\bar{\mu}$ (1929).

Să considerăm un punct oarecare $X$ în interiorul unui corp conductor (metal) şi punctul de referinţă exterior $R$, situat la infinit. Variaţia de entalpie liberă electrochimică

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_{j \neq i}} \tag{5.1}$$

a fazei $\alpha$, înregistrată în cursul deplasării sarcinii de la $R$ la $X$, este tocmai potenţialul electrochimic $\bar{\mu}_i^\alpha$; cu $n_i$ s-a notat numărul molilor de specia $i$ din faza $\alpha$.

Dacă unul din constituenţii sistemului chimic este încărcat electric cu sarcina $q$, pe lîngă entalpia liberă chimică $G$, el trebuie să posede şi o energie electrică $\phi_q$. Astfel, energia totală pe care o posedă entitatea electrochimică este:

$$\bar{G} = G + q\emptyset, \tag{5.2}$$

unde $\bar{G}$ este entalpia liberă electrochimică, iar $q = \pm z\mathcal{F}$ pentru un iongram

Dacă în reacţie se consumă sau se produc ioni sau electroni, forţa ei motoare devine entalpia liberă electrochimică $\bar{G}$, care joacă rolul entalpiei libere $G$ de la reacţiile chimice care nu implică specii încărcate electric. Spontaneitatea reacţiei este asigurată de scăderea entalpiei libere electrochimice ($\Delta\bar{G} < 0$); la echilibru $\Delta\bar{G} = 0$.

Mărimea $\bar{\mu}_i^\alpha$ este analoagă cu $\mu_i^\alpha$ aparţinînd unei specii neutre şi ca orice potenţial termodinamic, se defineşte cu aproximaţia unei constante aditive, care se numeşte potenţial electrochimic de referinţă. Întrunind interacţiunea chimică $\mu_i^\alpha$ dintre particula încărcată (ion sau electron) şi materialul fazei $\alpha$ şi interacţiunea electrică, asociată pe de o parte cu potenţialul exterior $\psi$ determinat de sarcina netă $Q$ de pe suprafaţa fazei şi, pe de altă parte, cu traversarea interfeţei pe care există un cîmp

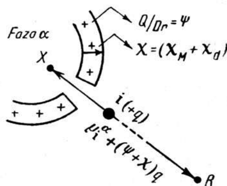


Fig. 5.1. Interacţiunile la care este supus ionul $i$ la aducerea sa din punctul $R$ în punctul $X$ din interiorul fazei $\alpha$.

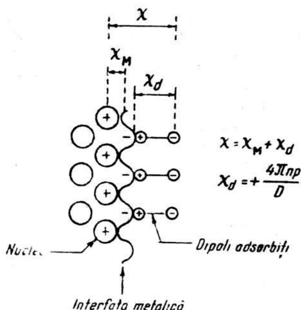



Fig. 5.2. Componenții potențialului superficial $\chi$.

dipolar superficial avînd potențialul $\chi$ (fig. 5.1), potențialul electrochimic $\bar{\mu}_i^\alpha$ este:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + (\psi + \chi) \mathcal{F} z_i \tag{5.3}$$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + \Phi z_i \mathcal{F} \tag{5.4}$$

Diferența de potențial $\chi$ constă în mod normal din suma contribuțiilor datorate asimetriilor în distribuția electronilor și nucleelor la suprafața metalului, $\chi_M$, și a orientării dipolilor moleculari (solvent sau gaz adsorbit) la suprafață, $\chi_d$(fig. 5.2). Dacă $p$ reprezintă componenta momentelor dipolare, diferența de potențial $\chi_d$ va fi dată de relația lui Helmholtz:

$$\chi_d = + \frac{4\pi n p}{D}, \tag{5.5}$$

unde $n$ reprezintă numărul de dipoli de pe unitatea de suprafață (cm²), iar $D$ constanta dielectrică în stratul superficial. În mod normal $p$ descrește pe măsură ce $n$ crește, din cauza polarizării mutuale a dipolilor avînd aceeași orientare și distanțe mici între ei.

Datorită faptului că $\psi$ se poate măsura experimental, se mai definește încă un termen:

$$P = \mu + \chi \mathcal{F} z, \tag{5.6}$$

care poartă numele de potențial real al particulei în fază. Comparînd ecuațiile (5.6) și (5.3) rezultă că $P$ reprezintă variația totală de energie înregistrată la pătrunderea unei particule încărcate, venind de la infinit, în mediul aflat în stare neîncărcată; menționăm că $\psi = 0$ numai atunci cînd $Q = 0$.

Exemple de potențiale reale sînt: travaliul de extracție (cu semn schimbat) al electronului din metal și entalpia liberă de solvatare a ionilor, pornind de la atomi gazoși.

Potențialul exterior $\psi$ sau potențialul Volta corespunde în mod normal cu interacțiunea dintre particula încărcată și corpul încărcat, și variază cu distanța $r$ de la corp, conform egalității $\psi = Q/r$ în vid sau $Q/Dr$ în mediul avînd constanta dielectrică $D$. Potențialul Volta este accesibil măsurătorilor experimentale. La distanțe $r$ cuprinse între 1 și 10 nm potențialul asociat cu sarcinile de semn opus, induse pe suprafața metalului, poate deveni important și e determinat de relația: $\psi_i = q/4r$.

Potențialul superficial $\chi$ nu este accesibil măsurătorilor; el rezultă din experiența teoretică schițată în figura 5.1 și este legat exclusiv de traversarea unui strat dipolar. Efectele asociate cu această traversare nu sînt separabile în realitate de interacțiunile cu interiorul fazei materiale constituită de exemplu de soluția de electrolit, ignorate în mod deliberat în experiența teoretică amintită.

Potențialul de suprafață poate fi evaluat numai teoretic. Schimbări în potențialul de suprafață ($\Delta\chi$) se pot determina de exemplu prin măsurători ale variației travaliului de extracție a electronului din metalul pe a cărui suprafață s-au realizat diverse fracțiuni de acoperire cu gaz adsorbit. De obicei $\Delta\chi$ se determină pentru grade de acoperire $\theta$ cuprinse între 0,2 și 1. Deoarece $\chi_d$ se referă la dipolii superficiali ai substanței adsorbite, rezultă că $\chi_d \rightarrow 0$ dacă $n \rightarrow 0$ (pentru $\theta \rightarrow 0$). În schimb $\chi$ total $(\chi_d + \chi_M)$ nu trebuie să tindă neapărat în aceste condiții spre zero, deoarece la interfața metal/vacuum există întotdeauna o anumită disimetrie în distribuția nucleelor și electronilor.

Deoarece potențialul de suprafață $\chi$ nu este măsurabil, orice parametru care îl conține pe acesta, va fi și el inaccesibil măsurătorilor experimentale. Din acest motiv, nici potențialul intern $\phi\,(=\psi + \chi)$ nu poate fi măsurat experimental.

### 5.1.2 POTENȚIAL DE ELECTROD ABSOLUT

Diferența de potențial absolută dintre interiorul unui electrod metalic și volumul unei soluții de electrolit nu este o mărime experimental accesibilă. După cum se va vedea, în practică se măsoară întotdeauna diferențe de potențial față de un electrod de referință, legat de un zero, ales arbitrar. Calculul teoretic al diferenței de potențial absolut este posibil și chiar instructiv, deoarece pune în evidență factorii care determină valoarea sa.

Să considerăm echilibrul de ionizare al metalului M:



$$M \rightleftharpoons M_S^{z+} + z\,e_M^- \qquad (5.\,I)$$

unde $M_S^{z+}$ reprezintă ionii solvatați, iar $z\,e_M^-$ excesul de electroni din metal. De obicei, procesul este spontan de la stînga la dreapta atunci cînd metalul se găsește în contact cu o soluție care inițial nu conține ioni proprii. Procesul se desfășoară pînă în momentul cînd potențialul M-soluție echilibrează transferul de sarcină de la interfață și cînd potențialele electrochimice $\bar{\mu}$ ale speciilor dintr-o fază egalează pe cele ale speciilor din cealaltă fază:

$$\bar{\mu}_M = \bar{\mu}_{M^{z+}} + z\,\bar{\mu}_{e^-,\,M} \qquad (5.7)$$

Exprimînd potențialele electrochimice cu ajutorul potențialului chimic $\mu$ și G a l v a n i $\phi$ al fazelor de metal și soluție și ținînd cont de faptul că în faza metalică particulele M sînt neutre electric, se obține:

$$\mu_M = \mathring{\mu}_{M^{z+}} + RT \ln a_{M^{z+}} + z\mathcal{F}\phi_S - z\mu_{e^-,\,M} - z\mathcal{F}\phi_M. \qquad (5.8)$$

Dacă metalul și electronii se găsesc în stare standard, mai avem:

$$\mathring{\mu}_M = \mathring{\mu}_{M^{z+}} + RT \ln a_{M^{z+}} + z\mathcal{F}\phi_S - z\mathring{\mu}_{e^-,\,M} - z\mathcal{F}\phi_M, \qquad (5.9)$$

de unde:

$$\Delta\mu^\circ + RT \ln a_{M^{z+}} + z\mathcal{F}(\phi_S - \phi_M) = 0, \qquad (5.10)$$

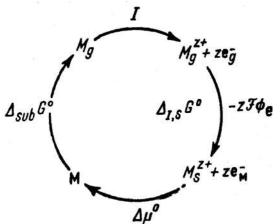



Fig. 5.3. Ciclul de entalpie liberă pentru calcularea diferenței de potențial absolute $\Phi_M$-$\Phi_S$.

sau

$$\Delta\mu^\circ + RT \ln a_{M^{z+}} = z\mathcal{F}(\Phi_M - \Phi_S), \quad (5.11)$$

unde

$$\Delta\mu^\circ = \mu^\circ_{M^{z+}} - \mu^\circ_M - z\mu^\circ_{e,M}. \quad (5.12)$$

Ecuația este o formă a relației lui Nernst, valabilă pentru echilibrul electrochimic scris pentru o reacție unică de interfață, dar nici $a_{M^{z+}}$ și nici $\Delta\mu^\circ$ nu sînt accesibili măsurătorilor experimentale și nu există nici o metodă care să permită determinarea diferenței $\Delta_{M,S}\Phi = \Phi_M - \Phi_S$ fără a introduce noi interfețe și implicit noi diferențe de potențial.

Mărimile fizice care determină $\Delta\mu^\circ$ și deci $\Phi_M - \Phi_S$ se pot ilustra cu ajutorul ciclului de entalpie liberă schițată în figura 5.3 $\Delta_{sub}G^\circ$ este entalpia liberă standard de sublimare a metalului din stare cristalină M în atomi gazoși $M_g$, $I$ — energia de ionizare la starea $M_g^{z+}$, $\Delta_{M^{z+}_{g,S}}G^\circ$ — entalpia liberă standard de solvatare a ionilor gazoși, iar $\Phi_e$ — potențialul de extracție al electronilor din metal.

Deși ciclul conține toți termenii care determină pe $\Delta\mu^\circ$, în realitate transferul de electroni nu se înregistează la interfața gaz-soluție, ci la interfața metal-soluție, astfel că $\Phi_e$ se va referi la valoarea travaliului de extracție al electronilor în prezența unor dipoli de solvent adsorbiți la suprafața metalului. Din ciclul de mai sus rezultă:

$$\Delta\mu^\circ = \Delta_{sub}G^\circ + I + \Delta_{I,S}G^\circ - z\mathcal{F}\Phi_e. \quad (5.13)$$

Membrul drept al egalității definește mărimea $z\mathcal{F}(\Phi_M - \Phi_s)$, pentru o activitate dată $a_{M^{z+}}$, a ionilor $M_s^{z+}$; egalitatea nu are decît valoare pur teoretică.

### 5.1.3 ELECTROZI ȘI FEM

## 5.1.3.1 Ecuația lui Nernst. Potențiale de electrod relative. Electrozi de referință

Fie reacția de transfer a $z$ electroni



$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M \quad (5.\ I)$$

la interfața $M/M^{z+}$. Condiția de echilibru termodinamic cere egalitatea potențialului electrochimic pentru stările inițială și finală ale reacției:

$$\mu_M = \bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_{e^-} \quad (5.14)$$

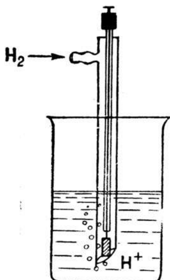


Fig. 5.4. Electrod de hidrogen.

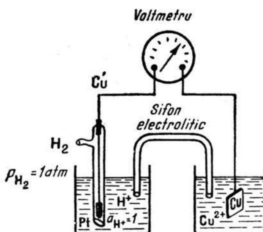


Fig. 5.5. Pilă galvanică obţinută prin asocierea electrodului de cupru cu un electrod de referinţă.

deoarece potenţialul electrochimic $\bar{\mu}_M$ al atomilor neutri se confundă cu potenţialul lor chimic. Să explicităm potenţialele electrochimice:

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}} + z\mathcal{F}\Phi_S \tag{5.15}$$

şi

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - \mathcal{F}\Phi_M; \tag{5.16}$$

$\Phi_M$ şi $\Phi_s$ reprezintă mereu putenţialele interne (G a l v a n i) ale celor două faze. Introducînd aceste valori în ecuaţia (5.14), se obţine:

$$\mu_M = \mu_{M^{z+}} + z\mu_e + z\mathcal{F}(\Phi_S - \Phi_M). \tag{5.17}$$

Introducînd $\Delta\Phi_e = \Phi_M - \Phi_S$, se mai obţine:

$$\Delta\Phi_e = \frac{1}{z\mathcal{F}}(\mu_{M^{z+}} + z\mu_e - \mu_M) = -\frac{\Delta G}{z\mathcal{F}}. \tag{5.18}$$

Reamintind expresia generală a potenţialului chimic

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

şi luînd în considerare că atomii de metal în metal, ca şi electronii de altfel se găsesc în stare standard, activităţile $a_M$ şi $a_e$ sînt unitare, ecuaţia (5.18) devine:

$$\Delta\Phi_e = \frac{\mu^0_{M^{z+}} + z\mu^0_e - \mu^0_M}{z\mathcal{F}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a_{M^{z+}}, \tag{5.19}$$

sau

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi_e^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{M^{z+}}, \text{ (ecuaţia lui N e r n s t)} \tag{5.20}$$

cu

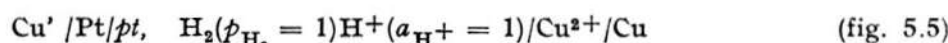
$$\Delta\Phi_e^0 = \frac{\mu_{M^{z+}} + z\mu_{e^-}^0 - \mu_M^0}{z\mathscr{F}} = -\frac{\Delta G^\circ}{z\mathscr{F}}. \tag{5.21}$$

Aşa cum apare scrisă în egalitatea (5.20) numită şi ecuaţia lui N e r n s t, nu poate servi în scopuri experimentale şi trebuie să i se aducă unele modificări. Pentru ilustrare se consideră reacţia de transfer electronic: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$.

Aplicînd ecuaţia lui N e r n s t se obţine:

$$\Delta_{Cu,S}\Phi_e = \Delta_{Cu,S}\Phi_e^\circ + \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln a_{Cu^{2+}}. \tag{5.22}$$

Asociind interfaţa $Cu/Cu^{2+}$ cu o a doua interfaţă se obţine o pilă, a cărei diferenţă de potenţial totală este măsurabilă experimental. Dacă a doua interfaţă nu este polarizabilă, adică potenţialul său nu se depărtează semnificativ de la valoarea de echilibru atunci cînd printr-însa se scurge un curent foarte mic, contribuţia sa la căderea de potenţial totală este constantă şi potenţialul interfeţei $Cu/Cu^{2+}$ se poate calcula. Să alegem ca electrod nepolarizabil (la mici densităţi de curent) electrodul normal de hidrogen. Acesta este construit în modul arătat de figura 5.4. şi constă dintr-un fir de platină platinată (Pt/pt), scufundat într-o soluţie de ioni $H^+$ ($a_{H^+} = 1$) şi scăldat de un curent de hidrogen gazos avînd presiunea normală ($p_{H_2} = 1$ atm). Pila se poate simboliza prin următorul lanţ electrochimic:


$Cu'/Pt/pt,\ H_2(p_{H_2} = 1)H^+(a_{H^+} = 1)/Cu^{2+}/Cu$ (fig. 5.5)

Diferenţa de potenţial totală $E$ de-a lungul întregii pile, în condiţii de echilibru a electrozilor, se compune aditiv din următoarele căderi de potenţial:

$$E = \Delta_{Cu,Cu'}\Phi = \Delta_{Cu,S}\Phi_e + \Delta_{S,Pt}\Phi_e^\circ + \Delta_{Pt,Cu'}\Phi. \tag{5.23}$$

$E$ se mai numeşte şi forţă electromotoare (*FEM*). În calcul nu s-a luat în considerare diferenţa de potenţial ce se manifestă la joncţiunea celor două soluţii; el se consideră minimizat prin procedee practice bine cunoscute (de exemplu utilizarea unui sifon electrolitic, ce conţine o soluţie de sare mono-monovalentă, în care cationul şi anionul posedă mobilităţi sensibil egale, v. secţ. următoare).

În mod asemănător, dacă şi activitatea ionilor $Cu^{2+}$ este unitară ($a_{Cu^{2+}} = 1$), se mai poate scrie:

$$E^\circ = \Delta_{Cu,S}\Phi_e^\circ + \Delta_{S,Pt}\Phi_e^\circ + \Delta_{Pt,Cu'}\Phi. \tag{5.24}$$

Deoarece electrodul de hidrogen este nepolarizabil, $\Delta_{S,Pt}\Phi_e^\circ$ este constant la temperatură dată; la fel este şi potenţialul de contact $\Delta_{Pt,Cu'}\Phi$ deoarece el depinde numai de natura metalelor şi este independent de ceea ce se întîmplă în soluţie.

Comparînd ecuaţiile (5.22), (5.23) şi (5.24) se ajunge la expresia:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln a_{Cu^{2+}} \tag{5.25}$$

sau, în condiţii de temperatură standard ($T = 298$ K) şi transformînd logaritmii naturali în logaritmi zecimali, se mai obţine:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} \quad (5.26)$$

o expresie extrem de utilă practic. Ea permite calcularea *FEM,E,* la orice activitate a ionilor $Cu^{2+}$, dacă se cunoaşte valoarea standard $E^0$ a ei.

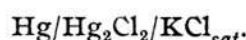
Cum se ajunge la o expresie ce conţine mărimi accesibile măsurătorilor experimentale (5.26) pornind de la alta (5.22) ce conţine mărimi imposibil de măsurat? Răspunsul la această întrebare dezvăluie rezolvarea practică a exprimării potenţialelor de electrod, prin adoptarea unui standard convenţional, care este tocmai electrodul normal de hidrogen ($p_{H_2} = 1$ atm, $a_{H^+} = 1$); potenţialul $\varepsilon^\circ_{H_2/H^+}$ al acestuia este arbitrar considerat zero la toate temperaturile. Folosind această convenţie, egalitatea (5.26) se mai poate scrie şi în felul următor:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cu^{2+}}. \quad (25°C) \quad (5.27)$$

În scara de potenţiale astfel obţinută, potenţialul standard al reacţiei $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ valorează $+0,337$ V, iar a reacţiei $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$, 0,763 V. De aici înainte se vor utiliza simbolurile $\varepsilon$ şi respectiv $\varepsilon^0$ pentru potenţialele actuale şi normale exprimate în scara electrodului de hidrogen normal (*EHN*).

S-a menţionat cerinţa de nepolarizabilitate căreia trebuie să-i satisfacă electrodul de referinţă. O interfaţă nepolarizabilă se caracterizează printr-o constanţă a căderii de potenţial sau printr-o variaţie neînsemnată a ei la trecerea curentului; se spune că interfaţa nu se polarizează.

Trebuie să se menţioneze că electrodul de hidrogen nu este singurul utilizat ca standard de potenţial. Din cauza manipulării sale mai greoaie, sînt preferate alte standarde (tab. 5.1) printre care cel mai frecvent întîlnit este electrodul de calomel saturat (electrod de specia a *II*-a), alcătuit în felul următor:



$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}.$$

Potenţialul stabil, uşor reproductibil şi o lipsă a polarizării trebuie să caracterizeze şi aceste standarde de electrozi de specia a *II*-a. Preluarea potenţialului la electrozii de mercur se face cu ajutorul unui fir de platină, aflat în contact cu mercurul, deasupra căruia se găseşte amestecul de $Hg_2Cl_2$ şi KCl solide şi soluţie de KCl avînd concentraţie determinată; aceasta din urmă fixează valoarea potenţialului de electrod (v. tab. 5.1).

Spre deosebire de electrodul $Cu/Cu^{2+}$ numit şi de specia întîi, reversibil în raport cu ionii proprii, electrozii de referinţă de specia a doua sînt reversibili în raport cu anionul electrolitului uşor solubil cu care se găsesc în contact şi a cărui concentraţie apare explicit în ecuaţia care exprimă potenţialul de electrod. Să considerăm de exemplu electrodul de Ag/AgCl/HCl, în care reacţia potenţial activă este:



$$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{solid} + e^- \quad (5.\ II)$$

*Tabelul 5.1*

**Compoziția și potențialele unor electrozi standard de specia a doua**

| Electrodul | ε(V, la 25°C) |
|---|---|
| $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$ | 0,2444 |
| $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 1 *N* | 0,2801 |
| $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 0,1 *N* | 0,3337 |
| $Ag/AgCl/HCl$ ($a_{HCl} = 1$) | 0,2224 |
| $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ ($a_{H_2SO_4} = 1$) | 0,6156 |

iar potențialul de electrod se calculează cu egalitatea:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + 0{,}059 \lg a_{Ag^+} \quad (5.28)$$

Ținînd seamă de produsul de solubilitate $P_{AgCl}$ al AgCl greu solubile,

$$P_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (5.29)$$

mai avem:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + 0{,}059 \lg P_{AgCl} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} \quad (5.30)$$

Deoarece $P_{AgCl}$ este constant la temperatură determinată, se mai poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{Ag,\, AgCl} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}. \quad (5.31)$$

Se observă că într-adevăr electrodul este reversibil față de ionul $Cl^-$. Stabilitatea potențialului de electrod la trecerea curentului se explică prin efectul depolarizant la AgCl. Astfel, dacă electrodul joacă rol de catod, are loc reducerea $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$; compensarea micșorării de concentrație a ionilor $Ag^+$ de la interfață se face imediat, prin dizolvarea unei cantități echivalente de AgCl, corp de fund, rezultatul global fiind constituit de apariția de ioni $Cl^-$. Dimpotrivă dacă sensul curentului este contrar și la interfață se petrece oxidarea argintului, $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$, soluția fiind saturată în ionii $Ag^+$, pentru a se păstra constanța produsului de solubilitate, ionii $Ag^+$ formați vor fi precipitați de ioni $Cl^-$.

Se cunosc și electrozi de ordinul întîi reversibili în raport cu anionul. Astfel sînt de exemplu electrodul de oxigen și cei de halogen. Cel dintîi are o importanță deosebită în pilele de combustie și în procesele de coroziune și va fi luat în discuție în secțiunile următoare. În ceea ce privește electrozii de halogen, vom considera ca prototip electrodul de clor, care se poate realiza prin trecerea unui curent de clor gazos peste o placă sau un fir de platină scufundat într-o soluție de acid clorhidric. Reacția de electrod sau potențial activă, este:



$$\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Cl^-. \quad (5.\ III)$$

Potențialul electrodului este cu atît mai negativ cu cît activitatea ionilor $Cl^-$ din soluție este mai mare și se calculează cu expresia:

$$\varepsilon_{Cl_2/Cl^-} = \varepsilon^\circ_{Cl_2/Cl^-} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} \quad (5.32)$$

În tabelul 5.2. sînt date cîteva potențiale de electrod standard, $\varepsilon^0$. Pe baza acestui tabel se poate stabili o ierarhie a reactivității metalelor; la una din extreme se situează alcalinele, metale extrem de reactive și avînd valori $\varepsilon^0$ negative, iar la cealaltă se găsesc metalele nobile, inerte chimic și caracterizate prin valori $\varepsilon^0$ pozitive. Se va arăta la discuția rela-

**Potențiale de electrodard standard (25 °C; 1 atm; $a = 1$)**

| Electrodul | $\varepsilon°$(V) | Electrodul | $\varepsilon°$(V) |
|---|---|---|---|
| $Li^+/Li$ | −3,045 | $Sn^{2+}/Sn$ | −0,136 |
| $K^+/K$ | −2,925 | $Pb^{2+}/Pb$ | −0,126 |
| $Ba^{2+}/Ba$ | −2,90 | $Fe^{3+}/Fe$ | −0,036 |
| $Ca^{2+}/Ca$ | −2,87 | $H^+/H_2$ | 0,000 |
| $Na^+/Na$ | −2,713 | $Cu^{2+}/Cu$ | +0,337 |
| $La^{3+}/La$ | −2,52 | $Cu^+/Cu$ | +0,521 |
| $Mg^{2+}/Mg$ | −2,37 | $Hg_2^{2+}/Hg$ | +0,789 |
| $Al^{3+}/Al$ | −1,66 | $Ag^+/Ag$ | +0,799 |
| $Ti^{2+}/Ti$ | −1,63 | $Hg^{2+}/Hg$ | 0,854 |
| $Zn^{2+}/Zn$ | −0,763 | $Au^{3+}/Au$ | +1,50 |
| $Cr^{3+}/Cr$ | −0,74 | $Pt/Pt^{2+}$ | +1,20 |
| $Fe^{2+}/Fe$ | −0,44 | | |
| $Cd^{2+}/Cd$ | −0,402 | $OH^-/O_2(4OH^- - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O)$ | +0,401 |
| $Co^{2+}/Co$ | −0,28 | $I^-/I_2$ | +0,536 |
| $Ni^{2+}/Ni$ | −0,25 | $Br^-/Br_2$ | +1,065 |
| | | $Cl^-/Cl_2$ | +1,360 |
| | | $F^-/F_2$ | +2,65 |

tivă la coroziune că ierarhia consemnată de tabel cunoaște unele limitări, datorită unor factori cinetici, chiar dacă din punct de vedere termodinamic ea este ireproșabilă.

## 5.1.3.2 Potențiale și electrozi redox

Reacțiile de electrod care determină potențialele electrozilor de ordinul întîi sau superior sînt procese de transfer de sarcină eterogene. Atunci cînd reacția de transfer are loc în mediu omogen și deci atît donorul cît și acceptorul de electroni se găsesc în soluție, electrodul se numește redox. Pentru preluarea potențialului se folosește un fir de metal inert (platină sau aur). Față de electrozii redox, care se pot numi și electrozi ion-ion, electrozii metal-ion se diferențiază prin aceea că forma redusă la aceștia din urmă este constituită din atomi de metal, avînd activitate constantă, iar electrozii gaz-ion, cu excepția celui de hidrogen, prin aceea că forma oxidată e alcătuită din molecule neutre. Deosebirea însă nu este decît formală, deoarece în ultimă instanță reacția potențial activă este, în toate cazurile, un proces de transfer de sarcină.

Fie de exemplu reacția redox oarecare:



$$O + ze^- \rightleftharpoons R \qquad (5.\ IV)$$

unde prin O și R s-au simbolizat formele oxidată și respectiv redusă ale aceleiași substanțe. Se poate arăta că potențialul redox al reacției se calculează cu egalitatea:

$$\varepsilon_{O/R} = \varepsilon^\circ_{O/R} + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_O}{a_R}\,. \qquad (5.33)$$

Potențialul standard $\varepsilon^{\circ}_{O/R}$ se obține în cazul particular $a_O = a_R = 1$, la 25 °C. Exemple concrete ne oferă procesele:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (5.\ V)$$

sau



$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad (5.\ VI)$$

Potențialul redox corespunzător echilibrului dintre ionii aceluiași metal aflați în stări de oxidare diferite, se poate calcula atunci cînd se cunosc potențialele de electrod $\varepsilon_{M^{x+}/M}$ și $\varepsilon_{M^{y+}/M}$ unde $M^{x+}$ și $M^{y+}$ simbolizează stările de oxidare diferite. Să alegem ca bază de discuție sistemul $Cu/Cu^+/Cu^{2+}$.

Cînd cuprul metalic vine în contact cu o soluție care conține ionii $Cu^{2+}$ sistemul evoluează astfel încît prin transferul de sarcină



$$Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2\ Cu^+ \qquad (5.\ VII)$$

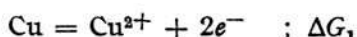
să se stabilească un echilibru caracterizat printr-o diferență de potențial la interfață $\varepsilon$ care să satisfacă ecuațiile ce exprimă potențialele de electrod următoare:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cu^{2+}}, \qquad (5.34)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Cu^{+}/Cu} + 0,059 \lg a_{Cu^{+}}, \qquad (5.35)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} + 0,059 \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^{+}}}, \qquad (5.36)$$

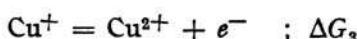
corespunzătoare reacțiilor:



$$Cu = Cu^{2+} + 2e^- \quad ; \Delta G_1$$



$$Cu = Cu^{+} + e^- \quad ; \Delta G_2$$



$$Cu^{+} = Cu^{2+} + e^- \quad ; \Delta G_3$$

se observă că ultima se poate obține prin scăderea celei de a doua din prima. De aceea, dacă se notează cu $\Delta G_1$, $\Delta G_2$ și $\Delta G_3$ entalpiile libere ale reacțiilor, entalpia liberă a celei din urmă se poate calcula din diferența celorlalte două:

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2, \qquad (5.37)$$

metoda nu se poate aplica însă potențialelor de electrod particulare, pentru că potențialul este o mărime intensivă. Produsele $z\varepsilon^{\circ}$ unde $z$ reprezintă numărul electronilor transferați, sînt în schimb extensive. Deci:

$$\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 2\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^{\circ}_{Cu^{+}/Cu}. \qquad (5.38)$$

Cunoscînd valorile $\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,377$ V și $\varepsilon^{\circ}_{Cu^{+}/Cu} = 0,521$ V, rezultă că:

$$\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = 0,153\ V.$$

Dacă electrodul de cupru se găsește în echilibru cu o soluție de ioni cuprici avînd $a_{Cu^{2+}} = 1$, la 25 °C, activitatea ionilor cuproși, $a_{Cu^+}$, se poate calcula cu ajutorul relației (5.35):

$$0{,}337 = 0{,}521 + 0{,}059 \lg a_{Cu^+}$$

de unde:

$$a_{Cu^+} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l},$$

cunoscînd activitatea de echilibru a ionilor cuproși, se poate calcula constanta de echilibru a reacției:



$$Cu^{2+} + Cu \rightleftharpoons 2\,Cu^+ \qquad (5.\ VII)$$

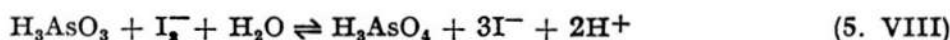
$$K = \frac{a^2_{Cu^+}}{a_{Cu^{2+}}} = 6{,}4 \cdot 10^{-7}. \qquad (5.39)$$

Potențialul redox de echilibru este atins relativ repede dacă procesul de transfer de sarcină este îndeajuns de rapid. Uneori, așa cum se întîmplă cu amestecul sulfat-sulfit, în sistem nu se stabilește un potențial definit.

Tabelul 5.3 cuprinde potențialele redox standard ale unor reacții. Valorile sînt tabelate în ordinea crescătoare a potențialului de electrod și completează de fapt pe cele prezentate în tabelul 5.2. Cu cît potențialul redox este mai pozitiv, cu atît sistemul posedă o putere oxidantă mai accentuată; un agent oxidant este capabil să oxideze orice agent reducător aflat deasupra lui în serie și reciproc, orice reducător poate reduce oxidanții situați dedesubtul lui. În calculele ce se fac nu trebuie ignorat faptul că tabelul conține potențiale standard și că valorile actuale dintr-un sistem dat se obțin luînd în considerare activitățile (concentrațiile) partenerilor și aplicînd ecuația lui N e r n s t.

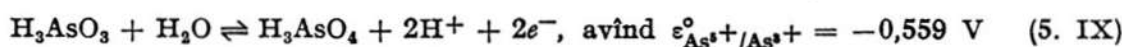
Cunoașterea potențialelor standard $\varepsilon°$ permite calculul *FEM* standard $E°$ și implicit a constantei de echilibru, pentru o reacție dată, prin compunerea a cîte două potențiale. De aceea, tabelele 5.2 și 5.3 conțin un număr considerabil de informații într-un spațiu restrîns; de exemplu 100 de valori permit calcularea constantelor de echilibru pentru 4 950 reacții diferite.

Să considerăm oxidarea arseniților cu iod, care se desfășoară conform reacției globale:



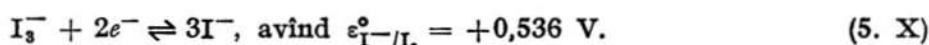
$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \qquad (5.\ VIII)$$

Ea se poate descompune în următoarele două reacții parțiale:



$$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-, \text{ avînd } \varepsilon^\circ_{As^{5+}/As^{3+}} = -0{,}559 \text{ V} \qquad (5.\ IX)$$

și



$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-, \text{ avînd } \varepsilon^\circ_{I^-/I_2} = +0{,}536 \text{ V}. \qquad (5.\ X)$$

Deoarece adunarea celor două reacții parțiale duce la reacția globală, caracterizată prin *FEM* standard $E°$, se poate scrie:

$$zE° = z\varepsilon^\circ_{As^{5+}/As^{3+}} + z\varepsilon_{I^-/I_2} \qquad (5.40)$$

$$zE° = 2(-0{,}559 + 0{,}536) = -0{,}046 \text{ eV}.$$

**Potenţiale redox standard ale unor reacţii exprimate în ordinea crescătoare a puterii oxidante**

| Reacţia | $\varepsilon^\circ$ | Reacţia | $\varepsilon^\circ$ |
|---|---|---|---|
| $H_2PO_2^- + e^- \rightleftharpoons P + 2OH^-$ | −1,82 | $HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + Hg$ | 0,0984 |
| $HPO_3^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons P + 5OH^-$ | −1,71 | $Pd(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 2OH^-$ | 0,1 |
| $SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$ | −0,92 | $2NO_2^- + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2O + 6OH^-$ | 0,15 |
| $TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti + 2H_2O$ | −0,86 | $Co(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$ | 0,2 |
| $ReO_4^- + 4H_2O + 7e^- \rightleftharpoons Re + 8OH^-$ | −0,81 | $PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO + 2OH^-$ | 0,28 |
| $ASO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ASO_2^- + 4OH^-$ | −0,71 | $NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$ | 0,49 |
| $HPbO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 3OH^-$ | −0,54 | $AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$ | 0,559 |
| $2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ | −0,49 | $Ag_2O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2AgO + 2OH^-$ | 0,74 |
| $Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se$ | −0,36 | $ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$ | 0,90 |
| $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCOOH$ | −0,2 | $IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$ | 1,085 |
| $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH$ | −0,12 | $ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2 + 4H_2O$ | 1,34 |
| $TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Te + 6OH^-$ | −0,02 | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,49 |
| $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ | 0,000 | $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ | 2,07 |
| | | $O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ | 2,42 |
| | | $\frac{1}{2} F_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HF$ | 3,03 |

Folosind egalitatea cunoscută:

$$-z\mathcal{F}E^\circ = \Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad (5.41)$$

unde $K$ este constanta de echilibru a reacţiei:

$$K = \frac{[I^-]^3[H_3AsO_4][H^+]^2}{[I_3^-][H_3AsO_3]}, \qquad (5.42)$$

se poate exprima entalpia liberă standard sau afinitatea standard $\Delta G^\circ$ a reacţiei şi valoarea constantei de echilibru. Deoarece:

$$1\ \mathcal{F}V = 23{,}06\ \text{kcal/mol},$$

rezultă că

$$\Delta G^\circ = 23{,}06 \cdot 0{,}046 = +1{,}06\ \text{kcal/mol},$$

iar

$$zE^\circ = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K. \qquad (5.43)$$

După înlocuirea valorilor numerice şi conversia la logaritmii zecimali avem:

$$-0,046 = 0,059 \lg K,$$

de unde

$$K = 1,07 \cdot 10^{-1}.$$

Din datele numerice obţinute pentru condiţiile standard se vede că reacţia nu se poate desfăşura cantitativ într-un sens sau celălalt. Dar o ajustare judicioasă a activităţii (sau concentraţiei) ionilor $H^+$ este capabilă să deplaseze echilibrul astfel încît oxidarea arsenitului cu iod sau reducerea arseniatului cu iodură să devină cantitative. Să alegem mai întîi condiţia $[H^+] = 10^{-7}$, cînd

$$\frac{[I^-]^3 [H_3AsO_4]}{[I_3^-][H_3AsO_3]} = \frac{0,17}{(10^{-7})^2} = 1,7 \cdot 10^{13}. \qquad (5.42a)$$

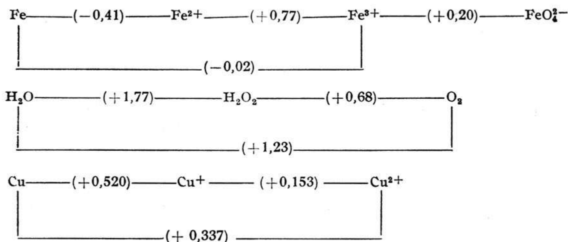
Valoarea mare a raportului indică posibilitatea titrării arseniţilor cu iod.

Dacă mediul este puternic acid, de exemplu HCl 6*M*, valoarea aceluiaşi raport devine

$$\frac{[I^-]^3 [H_3AsO_4]}{[I_3^-][H_3AsO_3]} = \frac{0,17}{6^2} = 5 \cdot 10^{-3} \qquad (5.42\ b)$$

şi indică posibilitatea reducerii cantitative a $H_3AsO_4$ cu un exces de iodură; iodul eliberat se poate titra cu tiosulfat.

Atunci cînd un element este susceptibil de a exista în mai multe trepte de oxidare, desfăşurarea potenţialelor redox corespunzătoare oxidării de la o treaptă la alta, este deosebit de utilă pentru desemnarea stării de oxidare nestabilă prin disproporţionare (dismutare). Să considerăm diagramele sistemelor $Fe$-$Fe^{2+}$-$Fe^{3+}$-$Fe^{6+}$, $H_2O$-$H_2O_2$-$O_2$ şi $Cu$-$Cu^+$-$Cu^{2+}$




Starea este nestabilă prin disproporţionare atunci cînd potenţialul redox ce o separă de o treaptă inferioară de oxidare este mai pozitiv decît potenţialul redox ce o separă de o stare de oxidare superioară.

Referindu-ne la diagramele de mai sus, se poate afirma că speciile $Fe^{2+}$ şi $Fe^{3+}$ sînt stabile faţă de disproporţionare, spre deosebire de apa oxigenată şi $Cu^{+}$, astfel că procesele



$$Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} \quad (5.\ XI)$$



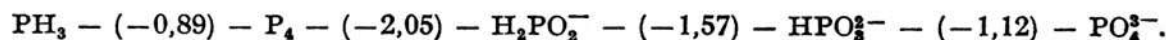
$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (5.\ XII)$$



$$2Cu^{+} \rightarrow Cu + Cu^{2+} \quad (5.\ VII)$$

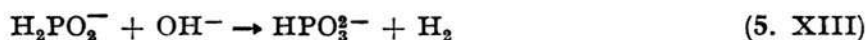
se vor desfăşura spontan dacă speciile în cauză se găsesc în condiţii standard sau nu mult depărtate de ele. Cea de-a doua reacţie este foarte lentă în condiţii obişnuite, dar rapidă în prezenţa unor catalizori. Adeseori speciile nestabile termodinamic prin disproporţionare pot apărea ca intermediari în procesele redox şi constituie uneori cauza unor etape lente; o astfel de specie este tocmai $H_2O_2$, care se formează în multe oxidări cu oxigenul molecular. Din acest motiv, toate speciile avînd potenţialul redox inferior valorii de +1,23 V ($H_2O/O_2$) vor fi oxidate rapid sau respectiv lent, după cum potenţialul lor redox este situat dedesubtul sau respectiv deasupra potenţialului redox al sistemului $H_2O_2/O_2$, care valorează 0,68 V. În acord cu această regulă, oxigenul molecular va oxida lent bromurile ($\varepsilon^\circ_{Br_2/Br^-} = +1,05$ V) şi rapid iodurile ($\varepsilon^\circ_{I_2/I^-} = +0,536$ V).

Decelarea speciilor nestabile prin dismutare nu este întotdeauna o sarcină simplă. Pentru ilustrare se poate considera diagrama fosforului în soluţie NaOH 1*M*:



$$PH_3 - (-0,89) - P_4 - (-2,05) - H_2PO_2^- - (-1,57) - HPO_3^{2-} - (-1,12) - PO_4^{3-}.$$

Diagrama indică stabilitatea hipofosfitului $H_2PO_2^-$ faţă de disproporţionare în fosfor şi fosfit. Dacă se consideră însă şi potenţialul care separă $H_2PO_2^-$ de $PH_3$, egal cu −1,18V, se constată nestabilitatea hipofosfitului prin disproporţionare în fosfină şi fosfit. Reacţia are loc atunci cînd se încălzeşte hipofosfit solid, dar în soluţie alcalină caldă reacţia principală constă în reducerea apei cu eliberare de $H_2$:



$$H_2PO_2^- + OH^- \rightarrow HPO_3^{2-} + H_2 \quad (5.\ XIII)$$

Reamintim că potenţialul redox de −1,18V, care separă $PH_3$ de $H_2PO_2^-$ se calculează ca o medie ponderală a potenţialelor redox intermediare. Deoarece starea de oxidare a fosforului în $PH_3$ este −3, iar în $H_2PO_2^-$ +1, rezultă că

$$4 \cdot \varepsilon^\circ_{PH_3/H_2PO_2^-} = 3 \cdot \varepsilon^\circ_{P_4/PH_3} + 1 \cdot \varepsilon^\circ_{H_2PO_2^-/P_4} = 3(-0,89) + 1(-2,05) = -4,72.$$

De unde

$$\varepsilon^\circ_{PH_3/H_2PO_2^-} = -\frac{4,72}{4} = -1,18 \text{ V}.$$

### 5.1.3.3 Asocieri de electrozi. Determinarea FEM. Termodinamica pilelor galvanice

Prin asocierea a doi electrozi se obține o pilă galvanică. La realizarea unei pile galvanice se ia în considerare întotdeauna scopul căruia îi este destinată: unor măsurători de laborator sau generării de energie electrică. Celui dintîi aspect, avînd o importanță științifică incontestabilă, îi vor fi consacrate secțiunile 5.1.3.3—6, iar celui de al doilea, deținînd un rol esențial în viața omului civilizat și avînd un caracter preponderent tehnologic, îi va fi rezervată secțiunea 9.

Cea mai importantă caracteristică a unei pile galvanice este forța electromotoare (*FEM*), cu ajutorul căreia se pot obține o serie de mărimi esențiale referitoare la un sistem electrochimic dat. Prin măsurarea *FEM* a unor pile galvanice judicios construite, este posibilă determinarea *p*H-ului, a factorilor de activitate, a afinității chimice, a solubilității unei substanțe greu solubile etc.

Figura 5.6 ilustrează principiul măsurării *FEM* prin metoda opoziției. Un acumulator *Ac* menține o diferență de potențial de-a lungul firului calibrat și omogen *BD*; pila de cercetat *P* este legată în circuit astfel încît propria-i *FEM* să se opună forței electromotoare a acumulatorului. Cu ajutorul cursorului *C* se caută o poziție pentru care galvanometrul *G* nu înregistrează scurgerea curentului electric; în această poziție, *FEM*,$E_P$ a pilei este echilibrată de căderea de potențial dintre *BC*, proporțională cu lungimea firului calibrat. Deoarece *FEM* a acumulatorului nu rămîne constantă în timp, se preferă eliminarea ei cu ajutorul unei pile standard (v. secț. următoare), caracterizată printr-o *FEM*,$E_{PS}$ stabilă și reproductibilă; fie *C'* noua poziție a cursorului, corespunzătoare echilibrării dintre *FEM*,$E_{Ac}$ a acumulatorului și *FEM* a pilei standard. Se pot scrie următoarele proporții:

$$\frac{E_{Ac}}{E_P} = \frac{BD}{BC} \quad \text{și} \quad \frac{E_{Ac}}{E_{PS}} = \frac{BD}{BC'}. \qquad (5.44 \text{ și } 5.45)$$

Substituind $E_{Ac}$ dintr-una din proporții cu valoarea sa obținută din cealaltă și simplificînd, avem:

$$\frac{E_P}{E_{PS}} = \frac{BC}{BC'}, \qquad (5.46)$$

de unde

$$E_P = E_{PS}\frac{BC}{BC'}. \qquad (5.47)$$

În practică *FEM* se măsoară cu ajutorul unor potențiometre care indică direct valoarea acesteia; firul calibrat este înlocuit cu rezistențe calibrate *RC*, legate în serie cu un fir glisor *FG*. Schema de principiu a unui asemenea potențiometru este redată în figura 5.7. Căderea totală de potențial se poate ajusta cu ajutorul rezistenței reglabile *R*. Compensarea se realizează prin aducerea la zero a galvanometrului *G*, avînd în circuit o dată pila *P* și apoi pila standard *PS*.

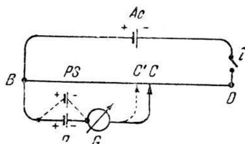



Fig. 5.6. Măsurarea *FEM* prin metoda compensației.

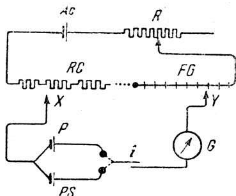



Fig. 5.7. Schema de principiu a unui potențiometru compensator.

Valoarea *FEM* a unei pile este determinată de diferența dintre potențialele de echilibru $\varepsilon_1$ și $\varepsilon_2$ ale electrozilor care intră în alcătuirea pilei:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \tag{5.48}$$

În cazul unei reacții electromotric active:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (5.\ XIV)$$

*FEM* se exprimă în felul următor:

$$E = E_1^0 - E_2^0 + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_A^a\, a_B^b}{a_C^c a_D^d}, \tag{5.49}$$

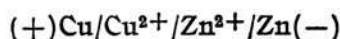
sau:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_A^a\, a_B^b}{a_C^c\, a_D^d}, \tag{5.50}$$

deoarece

$$E^0 = \varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0.$$

Să luăm în discuție pila D a n i e l l-I a c o b i, alcătuită dintr-o lamă de cupru introdusă într-o soluție de sulfat de cupru și o lamă de zinc, scufundată într-o soluție de sulfat de zinc:



$$(+)Cu/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Zn(-)$$

Cele două soluții sînt separate de o membrană poroasă. Reacția electromotric activă, reversibilă, constă în reducerea ionilor de cupru de către zincul metalic și este reversibilă:



$$Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+} \qquad (5.\ XV)$$

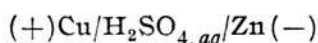
*FEM* e exprimă prin relația

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \tag{5.51}$$

Activitățile metalelor, $a_{Cu}$ și $a_{Zn}$, nu apar în argumentul logaritmului, deoarece sînt unitare.

Travaliul electric maxim efectuat de reacția din pilă prin trecerea a $z\mathcal{F}$ coulombi sub căderea de potențial maximă $E$, valorează $z\mathcal{F}E$ și după cum se știe, este egal cu scăderea de entalpia liberă $-\Delta G$ ce însoțește reacția electromotric activă. El este inferior acestei valori atunci cînd pila debitează un curent finit, din cauza fenomenului de polarizare a electrozilor, soldat cu deplasarea potențialelor de la valoarea de echilibru.

Ca exemplu de pilă ireversibilă poate servi pila V o l t a :



$$(+)Cu/H_2SO_{4,aq}/Zn(-)$$

unde procesul electromotric activ constă în reducerea hidrogenului de către zincul metalic:



$$2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \qquad (5.\ XVI)$$

și nu este reversibil atunci cînd pila devenită celulă de electroliză, este străbătută de un curent contrar; în acest din urmă caz, reacția declanșată în pilă constă în dizolvarea cuprului și reducerea ionilor hidrogen pe electrodul de zinc:



$$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2 \qquad (5.\ XVII)$$

Reamintim relația G i b b s-H e l m h o l t z:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \qquad (5.52)$$

Înlocuind:

$$-\Delta G = z\mathcal{F}E \qquad (5.53)$$

se obține

$$-z\mathcal{F}E = \Delta H - z\mathcal{F}T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \qquad (5.54)$$

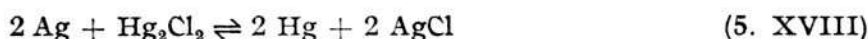
sau

$$-\Delta H = z\mathcal{F}E - z\mathcal{F}T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \qquad (5.54\ a)$$

În membrul stîng al ecuației (5.54$a$) figurează scăderea de entalpie a reacției generatoare de curent, iar în membrul drept, alături de energia sau travaliul electric maxim, un termen care reprezintă energia pe care o degajă pila sub formă de căldură, în condiții reversibile de funcționare. Această mărime nu este accesibilă experimental, deoarece un schimb de sarcină finit nu se poate realiza în condiții de reversibilitate. Ea se poate evalua prin măsurarea coeficientului de temperatură $(\partial E/\partial T)_p$ al $FEM$. Dacă $E$ crește cu ridicarea temperaturii, pila absoarbe căldura $(\Delta H > 0)$ în timpul funcționării și energia electrică ce se poate obține de la pilă este mai mare decît $-\Delta H$: $zFE > (-\Delta H)$. Este chiar posibil ca o reacție endotermă să devină o sursă de energie electrică, dacă valoarea $(\partial E/\partial T)$ este îndeajuns de pozitivă; asemenea cazuri sînt însă lipsite de importanță

sub aspectul producerii de energie electrică. Tot aici trebuie să se menţioneze că importanţa relativă a termenului al treilea din ecuaţia (5.54*a*) creşte în domeniul temperaturilor ridicate.

Reacţia electromotric activă:



$$2\,Ag + Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons 2\,Hg + 2\,AgCl \tag{5. XVIII}$$

se poate studia cu precizie într-o pilă galvanică. La 25 °C, se găseşte $E = 0{,}0455$ V şi un coeficient de temperatură al *FEM*, $(\partial E/\partial T)_p = 0{,}000338$ V/gr. Cu aceste valori se calculează

$$z\mathcal{F}E = 0{,}0455\cdot 96\,490 = 4390 \text{ j } (= -\Delta G),$$

şi:

$$z\mathcal{F}T(\partial E/\partial T)_p = 96\,490\cdot 298\cdot 3{,}38\cdot 10^{-4} = 9719 \text{ j},$$

de unde

$$-\Delta H = 4390 - 9719 = -5329 \text{ j}$$

sau

$$\Delta H = +1\,274 \text{ cal}.$$

Mult mai frecvent este coeficientul de temperatură negativ, cînd energia electrică debitată de pilă este inferioară lui $-\Delta H$, deoarece o parte din entalpia de reacţie se transformă în căldură, încălzind pila.

În sfîrşit atunci cînd $(\partial E/\partial T)_p = 0$, $-\Delta H = z\mathcal{F}E$, adică energia electrică realizabilă în pilă egalează căldura eliberată în reacţia electromotric activă. Apropiată de această condiţie este pila D a n i e l l, unde *FEM* măsurată în condiţii standard valorează 1,100V, ceea ce corespunde unei variaţii de entalpie liberă $\Delta G = -50{,}4$ kcal, foarte apropiată de entalpia $\Delta H$ a reacţiei dintre pulbere de zinc şi sulfat de cupru, determinată calorimetric.

Compararea ecuaţiilor (5.52) şi (5.54) conduce la expresia

$$\Delta S = \frac{z\mathcal{F}}{4{,}1835}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{5.55}$$

unde factorul de conversie 4,1835j = 1 cal este necesar dacă entropia de reacţie $\Delta S$ se exprimă în cal/gr; ea permite calculul unei mărimi termodinamice prin intermediul unui parametru electrochimic sau reciproc. În sfîrşit, cunoaşterea entalpiei de reacţie $\Delta H$ şi a entropiei de reacţie $\Delta S$, poate servi la calcularea *FEM,E*, dacă ne servim de aceleaşi două relaţii (5.52) şi (5.54).

*FEM* a pilelor în care au loc reacţii la care participă sau rezultă gaze este sensibilă şi la variaţii de presiune. Efectul presiunii se poate calcula pornind de la cunoscuta egalitate termodinamică:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V_M, \tag{5.56}$$

unde $\Delta V_M$ reprezintă variația de volum molar ce însoțește reacția. Folosind corespondența dintre $\Delta G$ și $z\mathcal{F}E$, se obține:

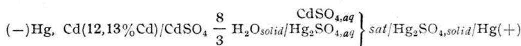
$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{0,10134\,\Delta V}{z\mathcal{F}} = -1,0503\cdot 10^{-6}\frac{\Delta V}{z}\ \text{volt/cm.} \qquad (5.57)$$

unde $\Delta V$ se exprimă în cm³, iar coeficientul numeric conține și factorul de conversie de la cm³ atm la volt · coul. Evident, efectul presiunii asupra *FEM* este neglijabil în reacțiile de pilă la care nu sînt implicate decît substanțe condensate.

### 5.1.3.4 Pile standard

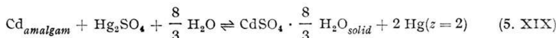
În scopul comparării unor *FEM* și al calibrării unor circuite de măsurare a *FEM* se adoptă anumite pile standard avînd valori foarte reproductibile și bine determinate ale *FEM*. Ca și electrozii de referință, o pilă standard trebuie să fie ușor realizabilă din substanțe chimice pure și să manifeste stabilitate în timp.

Cerințele menționate sînt satisfăcute printre altele și de pila Daniell-Iacobi, în care procesul electromotric activ este reversibil și se desfășoară cu ușurință în ambele sensuri; în plus *FEM* este ușor reproductibilă. Totuși pila nu poate fi recomandată în calitate de standard, din cauza alterării anolitului și catolitului, în urma difuziei prin peretele poros ce separă anodul de catod. Chiar în cazul cînd difuzia este evitată, scurgerea continuă a unor curenți slabi determină modificări de concentrație a electrolitului. Variațiile de concentrație pot fi suprimate prin folosirea unor soluții saturate de electrolit, aflate în contact permanent cu sare solidă. Deoarece oferă față de pila Daniell-Iacobi avantajul utilizării unui singur electrolit și posedă în același timp toate calitățile amintite mai sus, pila Weston (v. fig. 5.8.) este pila standard unanim acceptată în măsurătorile *FEM*. Ea are următoarea alcătuire:



$$(-)\text{Hg, Cd}(12,13\%\text{Cd})/\left.\begin{matrix}\text{CdSO}_{4,aq}\\ \text{CdSO}_4\,\frac{8}{3}\,\text{H}_2\text{O}_{solid}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4,aq}\end{matrix}\right\}sat/\text{Hg}_2\text{SO}_{4,solid}/\text{Hg}(+)$$

*FEM* a sa valorează 1,0185 V la 25°C și are un coeficient de temperatură $(\partial E/\partial T)_p = -4\cdot 10^{-5}$V/gr, iar reacția electromotric activă este



$$\text{Cd}_{amalgam} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \frac{8}{3}\,\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4\cdot\frac{8}{3}\,\text{H}_2\text{O}_{solid} + 2\,\text{Hg}(z=2) \qquad (5.\text{XIX})$$

Electrozii sînt de Hg și amalgam de Cd, aflați în contact cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu și sulfat mercuros, comună; cristalele de sulfat mercuros acoperă electrodul pozitiv de mercur, iar cele de sulfat de cadmiu

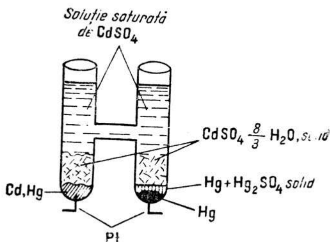



Fig. 5.8. Schema unei pile Weston.

se găsesc deasupra amalgamului de cadmiu. Prezența corpului de fund și deci caracterul saturat al soluției de electroliți se opune polarizării pilei la trecerea unor curenți de mică intensitate.

### 5.1.3.5 Pile de concentrație

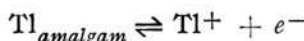
Pilele galvanice ale căror forțe electromotoare se datorează diferenței de concentrație a unei specii metalice date la cei doi electrozi, scufundați într-o soluție comună de electrolit sau diferenței de concentrație a soluțiilor preparate din același electrolit și aflate în contact cu electrozi metalici identici, se numesc pile de concentrație.

Să considerăm următoarea pilă de amalgam de Tl:



$$(-)\ \underset{a_1}{\mathrm{Tl}},\ \mathrm{Hg}/\underset{\varepsilon_1}{\mathrm{TlNO_3}}/\underset{\varepsilon_2 a_2}{\mathrm{Tl}},\ \mathrm{Hg}\ (+)$$

unde activitatea taliului din electrodul stîng, $a_1$, depășește activitatea $a_2$ a taliului din electrodul drept. Reacția electromotric activă constă în oxidarea, respectiv reducerea ionilor taloși la cei doi electrozi



$$\mathrm{Tl}_{amalgam} \rightleftharpoons \mathrm{Tl}^+ + e^-$$

în urma transportului spontan al taliului de la electrodul stîng la cel drept. *FEM* se calculează din diferența dintre potențialele celor doi electrozi, în care taliul se găsește la activități diferite:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{\mathrm{Tl}^+/\mathrm{Tl}} + 0{,}059\ \lg \frac{a_{\mathrm{Tl}^+}}{a_1} \tag{5.58}$$

și

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^0_{\mathrm{Tl}^+/\mathrm{Tl}} + 0{,}059\ \lg \frac{a_2}{a_{\mathrm{Tl}^+}} \tag{5.59}$$

de unde:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}059\ \lg \frac{a_2}{a_1} \tag{5.60}$$

La acelaşi rezultat se ajunge şi pe cale termodinamică, dacă se exprimă scăderea de entalpie liberă $-\Delta G$ ce însoţeşte transportul unui atom gram de taliu de la activitatea $a_1$ la $a_2$:

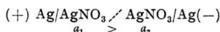
$$- \Delta G = RT \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{5.61}$$

şi combinarea ei cu egalitatea cunoscută $-\Delta G = z \mathfrak{F} E$.

Ecuaţia (5.60) care exprimă *FEM* a unei asemenea pile de concentraţie nu conţine activitatea ionilor taloşi din soluţia de electrolit; aceeaşi valoare $E$ se obţine indiferent de natura sării taloase sau de concentraţia ei.

Mult mai frecvente sînt pilele de concentraţie unde diferenţa de concentraţie se realizează între soluţiile de electrolit care scaldă electrozi identici. În acest caz pe lîngă potenţialele $\varepsilon_1$ şi $\varepsilon_2$ de la interfeţele electrod-electrolit, se manifestă şi potenţialul de difuzie sau de joncţiune de la limita de separare a celor doi electroliţi (v. secţ. 2.2.3.2).

Să considerăm următoarea pilă de concentraţie:



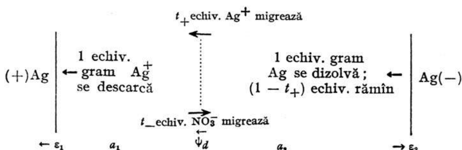
$$(+)\ Ag/AgNO_3 \,/\!\!/\, AgNO_3/Ag(-)$$
$$a_1 > a_2$$

unde polul pozitiv este constituit de placa sau bagheta de argint scufundată în soluţia mai concentrată. La închiderea circuitului, argintul se dizolvă la electrodul negativ şi difuzînd prin soluţie ca $Ag^+$ spre electrodul pozitiv, se depune pe acesta. Paralel, o fracţiune a curentului electric va fi transportată prin electrolit de către ionii $NO_3^-$, migrînd în sens contrar. Rezultatul net al acestor transporturi de substanţă va fi egalarea concentraţiilor soluţiilor de $AgNO_3$. Avem de a face cu o pilă de concentraţie în care scăderea entalpiei libere va fi măsurată de travaliul de diluţie de la o concentraţie la alta:

$$- \Delta G = RT \ln \frac{a_{1,Ag^+}}{a_{2,Ag^+}} + RT \ln \frac{a_{1,NO_3^-}}{a_{2,NO_3^-}} = 2\, RT \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}, \tag{5.62}$$

unde $f_1$ şi $f_2$ reprezintă factorii de activitate ai nitratului de argint la concentraţiile molare $c_1$ şi $c_2$.

Prin trecerea unui faraday prin pila galvanică, se petrec transformările schiţate mai jos:



unde $t_+$ și $t_-$ sînt numerele de transport ale cationului și respectiv anionului. Însumarea acestor efecte conduce la concluzia că pentru fiecare faraday, variația de entalpie liberă valorează

$$- \Delta G = [t_- + (1 - t_+)] RT \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2},$$
$$- \Delta G = 2t_- \, RT \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}, \tag{5.63}$$

deoarece $t_- \neq t_+$, iar $t_- = 1 - t_+$ (În soluția mai diluată au apărut în plus $(1 - t_+)$ echivalenți $Ag^+$ și $t_-$ echivalenți ioni $NO_3^-$). Trecînd la *FEM*, *E*, se obține:

$$E = 2t_- \, 0{,}059 \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2} \cdot \tag{5.64}$$

Pila este reversibilă cu anionul ($NO_3^-$) mai mobil decît cationul $Ag^+$.

Dacă $t_+ > t_-$, pila va fi reversibilă în raport cu cationul și pentru tipul de electrolit 1:1 valent, *FEM* este de forma:

$$E = 2t_+ 0{,}059 \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2} \cdot \tag{5.65}$$

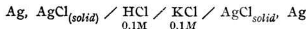
Să revenim la expresia potențialului de difuzie (v.ec. 2.108 b) în care să facem înlocuirile $c_{i,d} = c_2$ și $c_{i,0} = c_1$. Prin scăderea potențialului de difuzie din *FEM* a pilei cu transport, se obține valoarea *FEM* a pilei de concentrații fără transport.

$$E' = 0{,}059 \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2} \cdot \tag{5.66}$$

Introducînd valoarea numărului de transport a ionilor $NO_3^-$, $t_{NO_3^-} = 0{,}53$ și considerînd raportul $a_2/a_1 = 10:1$ potențialul standard $\varepsilon_d$, la 25°C are valoarea:

$$\varepsilon_d = 0{,}06 \cdot 0{,}059 = +0{,}0035 \text{ V} = +3{,}5 \text{ mV}.$$

Experiența demonstrează că în cazul special al pilelor care conțin aceeași sare la concentrații diferite, potențialul de difuzie este practic constant și reproductibil. În alte cazuri însă, lucrurile se schimbă și s-a găsit că $\varepsilon_d$ depinde de felul în care se realizează joncțiunea lichidă. Pila:



$$\text{Ag, AgCl}_{(solid)} \, / \underset{0,1M}{\text{HCl}} / \underset{0,1M}{\text{KCl}} / \, \text{AgCl}_{solid}, \text{ Ag}$$

a servit pentru studierea acestui efect. Se observă să soluțiile de electrolit conțin un ion comun ($Cl^-$). Dacă activitatea acestuia ar fi aceeași în cele două soluții, *FEM* măsurată ar fi egală tocmai cu potențialul de difuzie. Se arată că:

$$E = \varepsilon_d = 0{,}059 \lg \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} = 0{,}0268 \text{ V}, \tag{5.67}$$

unde $\Lambda_1$ și $\Lambda_2$ sînt conductibilitățile echivalente ale soluțiilor de HCl și respectiv KCl.

În cercetările experimentale se folosesc diverse tipuri de joncţiune între soluţiile pilelor de concentraţie, dintre care se pot menţiona următoarele:

— *joncţiune dinamică*, unde electroliţii se scurg lent peste electrozi şi acolo unde se întîlnesc sînt evacuaţi printr-un tub lateral;

— *joncţiune statică*, aşa cum arată figura 5.9; contactul dintre electrolitul mai concentrat (mai dens) al electrodului *1* şi cel mai uşor al electrodului *2*, se realizează în zona *B* a sistemului de legătură. Potenţialul de difuzie la joncţiunea statică variază în general puţin cu timpul, iar construcţia tubului de legătură permite reînnoirea limitei de separare dintre electroliţi, excesul de lichid scurgîndu-se prin tubul lateral *A*.

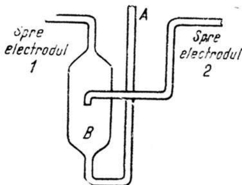


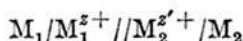
Fig. 5.9. Joncţiune lichidă statică în pile de concentraţie.

— *joncţiune prin membrană poroasă* (porţelan poros, frită, hîrtie de filtru).

Cele 3 tipuri de joncţiune dau valori foarte apropiate ale potenţialului de difuzie, rareori mai depărtate cu 1 mV de la valoarea teoretică.

În multe pile limitele de separare dintre electroliţi sînt mai complexe decît cea discutată; deseori se întîlnesc electroliţi ce nu conţin ioni comuni de cele două părţi ale joncţiunii. Condiţiile în care are loc difuzia sînt de astă dată mai complicate, tratarea teoretică este obligată la aproximări din cauza necunoaşterii coeficienţilor de activitate individuali, iar valorile experimentale sînt rareori constante şi reproductibile. Soluţia adoptată de obicei constă în minimizarea potenţialului de difuzie, prin interpunerea unui sifon electrolitic ce conţine o soluţie concentrată (de obicei saturată) de KCl; deoarece mobilităţile ionilor $Cl^-$ şi $K^+$ sînt foarte apropiate, iar concentraţia soluţiei de KCl (4,2*M*) net superioară concentraţiilor la care se găsesc de regulă cei doi electroliţi, potenţialul de difuzie va fi mic şi constant. Atunci cînd soluţia de KCl nu este utilizabilă, ea se înlocuieşte cu o soluţie concentrată de azotat de amoniu sau $KNO_3$.

Convenim să simbolizăm suprimarea potenţialului de difuzie pe această cale prin trasarea a două oblice paralele între cei doi electrozi care intră în alcătuirea pilei:

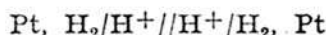


$$M_1/M_1^{z+}//M_2^{z'+}/M_2$$

## 5.1.3.6 Aplicaţii ale măsurătorilor de FEM

### 5.1.3.6.1 Măsurarea electrometrică a pH-ului. Electrozi indicatori cu membrană

Prin alcătuirea unor pile adecvate în care potenţialul de difuzie este practic suprimat, se poate determina activitatea ionilor $H^+$ din soluţie. Fie de exemplu pila:



$$Pt,\ H_2/H^+//H^+/H_2,\ Pt$$

$$a_1 > a_2,$$

şi să considerăm $a_1 = 1$. *FEM* a pilei de concentraţie valorează:

$$E = 0{,}059 \lg \frac{1}{a_2}, \qquad E = 0{,}059\,(-\lg a_2). \tag{5.68}$$

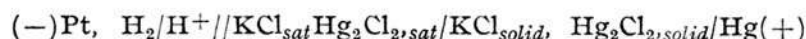
Cum prin definiţie $-\lg a_{H^+} = pH$, rezultă că:

$$E = 0{,}059\ pH, \tag{5.69}$$

de unde

$$pH = \frac{E}{0{,}059}. \tag{5.70}$$

S-a menţionat că în practică se preferă înlocuirea electrodului normal de hidrogen cu electrozi standard mai uşor de mînuit. Astfel, introducerea în circuit a electrodului de calomel saturat, conduce la următoarea pilă galvanică:



$(-)Pt,\ H_2/H^+//KCl_{sat}Hg_2Cl_{2,sat}/KCl_{solid},\ Hg_2Cl_{2,solid}/Hg(+)$

avînd *FEM*:

$$E = \varepsilon_{cal} - \varepsilon_{H^+/H_2}$$
$$E = 0{,}2444 - 0{,}059 \lg a_{H^+}\ (p_{H_2} = 1 \text{ atm şi } 25\,°C) \tag{5.71}$$

Rezultă deci pentru $pH$ expresia:

$$pH = \frac{E - 0{,}2444}{0{,}059.}. \tag{5.72}$$

Ca electrod indicator al activităţii ionilor $H^+$ se poate folosi orice electrod reversibil în raport cu ionii $H^+$, nu numai electrodul de hidrogen. Astfel sînt de exemplu electrodul de chinhidronă, electrodul de stibiu (foarte mult utilizat în trecut) şi electrodul de sticlă. Primii doi sînt utilizabili în medii acide ($pH \leqslant 8$) şi în prezenţa oxigenului, spre deosebire de electrodul de hidrogen, care poate fi folosit atît în domeiu alcalin cît şi acid, dar în absenţa oxigenului.

Electrodul de chinhidronă care este în acelaşi timp şi un electrod redox, se realizează prin introducerea în soluţia de studiat a unei plăci sau a unui fir de platină sau aur, şi a unei mici cantităţi de chinhidronă; chinhidrona este denumirea concisă a amestecului echimolar de chinonă şi hidrochinonă. Deoarece echilibrul dintre acestea depinde de concentraţia ionilor $H^+$, în felul arătat de reacţia:



$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$ (5. XX)

potenţialul electrodului de platină va lua o valoare constantă în condiţii de $pH$ şi temperatură constante. Potenţialul electrodului se exprimă cu egalitatea:

$$\varepsilon_{Q/QH_2} = \overset{\circ}{\varepsilon}_{Q/QH_2} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_Q \cdot a^2_{H^+}}{a_{QH_2}} \tag{5.73}$$

unde prin Q și $QH_2$ s-au simbolizat chinona și produsul de reducere corespunzător, hidrochinona. Deoarece ambele sînt în proporție echimolară și pentru că sînt neelectroliți, coeficienții lor de activitate sînt foarte apropiați de unitate și sensibil egali, ceea ce conduce la simplificarea raportului $a_Q/a_{QH_2}$. Deci:

$$\varepsilon_{Q/QH_2} = \varepsilon^0_{Q/QH_2} + 0{,}059 \lg a_{H^+} \tag{5.74}$$

unde:

$$\varepsilon_{Q/QH_2} = 0{,}69\,95 \text{ V}.$$

Electrodul răspunde în același mod variațiilor de activitate a ionilor $H^+$ ca și electrodul de hidrogen. În mediu alcalin, din cauza ionizării pronunțate a hidroxililor fenolici ai hidrochinonei, egalitatea $a_Q = a_{QH_2}$ nu mai subsistă și ecuația (5.74) își pierde valabilitatea.

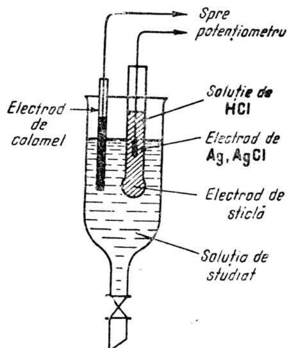
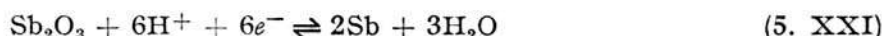



Fig. 5.10. Măsurarea $p$H-ului cu electrodul de sticlă.

Electrodul de stibiu constă dintr-o baghetă de stibiu metalic acoperit, în prezența aerului, cu un strat subțire și aderent de oxid. Reacția de electrod pe care se bazează utilizarea sa ca indicator al ionilor $H^+$ este constituită de următorul proces redox:

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O \tag{5. XXI}$$

Considerînd activitățile oxidului de stibiu și a apei, constante și electrodul reversibil în raport cu ionii $H^+$, potențialul se exprimă prin ecuația:

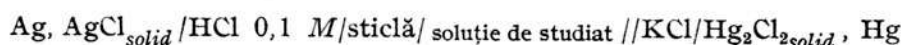


$$\varepsilon_{Sb_2O_3/Sb} = \varepsilon^0_{Sb_2O_3/Sb} + 0{,}059 \lg a_{H^+}, \tag{5.75}$$

unde $\varepsilon^0_{Sb_2O_3/Sb} = -0{,}152$ V.

Electrodul nu este destul de stabil și reproductibil și deci nu poate fi recomandat în măsurători de mare precizie. Valorile sînt satisfăcătoare în domeniul de $p$H cuprins între 2 și 8; în soluții mai acide sau mai alcaline oxidul este prea solubil.

În sfîrșit electrodul de sticlă, din ce în ce mai larg utilizat, este alcătuit dintr-un electrod de argint de specia a II-a aflat în contact cu o soluție ce are $p$H-ul constant, conținută într-un tub de sticlă avînd baza în formă sferică (fig. 5.10) și care joacă rolul de membrană. Totul se scufundă în soluția de studiat, care este în contact cu un electrod de calomel. Aranjamentul pentru măsurarea $p$H-ului este următorul:



$$\text{Ag, AgCl}_{solid}/\text{HCl } 0{,}1\ M/\text{sticlă}/\text{ soluție de studiat }//\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2\,solid},\ \text{Hg}$$

Electrodul de sticlă este izolat de atmosferă și constanța sa este asigurată timp îndelungat. *FEM* a pilei se compune prin însumarea unei serii de potențiale constante, cum sînt cele ale electrozilor de Ag, AgCl, de calomel,

potențialul de pe suprafața interioară a alectrodului de sticlă și potențialul de difuzie dintre electrodul de calomel și soluția de studiat; alături de acestea mai trebuie considerat și potențialul de joncțiune variabil, dintre fața externă a membranei de sticlă și soluția de studiat, dependent de natura acesteia din urmă. Pentru membrane de sticlă avînd o compoziție determinată și o grosime potrivită, potențialul de joncțiune de la suprafața externă a electrodului de sticlă este guvernat numai de *p*H-ul soluției; electrodul devine indicator selectiv al ionilor hidrogen. Înglobînd în mărimea $\varepsilon^0_{st}$ toate potențialele constante, *FEM* a pilei se poate exprima prin egalitatea:

$$E = \varepsilon^0_{st} - 0{,}059 \lg a_{H^+} = \varepsilon^0_{st} + 0{,}059\ pH. \tag{5.76}$$

Electrodul de sticlă nu este perturbat de agenți oxidanți, sau reducători și de otrăvuri electrocatalitice cum sînt compuși ai arsenului și sulfului. În soluții alcaline, în special cele care conțin ioni $Na^+$, electrodul de sticlă indică valori de *p*H mai mici decît cele reale; din acest motiv, electrozii mai vechi nu se recomandau la măsurători de *p*H mai mari decît 9. S-a găsit însă că membranele confecționate din sticle de litiu sînt mai puțin sensibile la așa numita eroare alcalină și sînt capabile de răspuns teoretic în domenii ce ating *p*H-ul 12.

Un alt rezultat al cercetărilor întreprinse asupra compoziției sticlei destinate la confecționarea electrozilor de sticlă, îl constituie producerea de electrozi selectivi de ioni $Na^+$, care permit determinarea $p_{Na}(= -\lg a_{Na^+})$. Asemenea electrozi au membrana făcută din sticlă de aluminosilicat de sodiu; ei nu sînt afectați de ionii $K^+$, iar răspunsul lor de *p*H este neesențial dacă sînt utilizați cu soluții tampon adecvate.

Modul în care funcționează membrana electrodului de sticlă se poate explica în felul următor: prin întroducerea (înmuierea) unei suprafețe proaspete de sticlă într-o soluție apoasă, are loc reținerea apei de către stratul superficial al sticlei, urmată de un schimb de cationi între acest strat superficial și soluție. Întrucît acidul silicic care s-a format la suprafața sticlei este un acid slab, schimbul ionic va duce (în soluții avînd *p*H-ul nu prea ridicat) printr-o hidroliză a membranei, la un strat superficial constînd aproape în întregime din molecule de acid silicic hidratate. Acest strat poate dona ioni $H^+$ soluției, el însuși încărcîndu-se negativ și întocmai ca la alți electrozi, după un anumit timp, se atinge echilibrarea vitezelor de transfer ale protonilor prin membrană în cele două direcții, ceea ce corespunde unui potențial de echilibru, dependent, la temperatură constantă, numai de activitatea ionilor $H^+$ din soluție. La valori mari ale *p*H-ului stratul superficial devine intens ionizat, iar proprietatea de rezervor constant de ioni $H^+$ a membranei de sticlă este suprimată.

O mărime care atrage atenția la electrodul de sticlă, este așa numitul potențial de asimetrie, care se poate pune în evidență prin înlocuirea soluției de studiat cu una identică celei existente în interiorul său (de exemplu HCl 0,1*M*); cu toate că ambele fețe ale sticlei sînt udate de soluții identice, măsurătorile indică existența unei diferențe mici de potențial, variabile în timp, de-a curmezișul membranei de sticlă. Acesta este potențialul de asimetrie și se poate atribui adsorbției sau desorbției unor ioni superficial-

**pH-urile unor soluții standard**

| $t$(°C) | Tartrat acid de potasiu | Ftalat acid de potasiu | $KH_2PO_4$ 0,025 $M$ + $Na_2HPO_4$ 0,025 $M$ | Borax 0,01 $M$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | — | 4,00 | 6,90 | 9,27 |
| 20 | — | 4,00 | 6,88 | 9,22 |
| 25 | 3,56 | 4,01 | 6,86 | 9,18 |
| 30 | 3,55 | 4,01 | 6,85 | 9,14 |
| 40 | 3,54 | 4,03 | 6,84 | 9,07 |

activi sau altor modificări de moment survenite în stratul superficial al membranei de sticlă.

Influența potențialului de asimetrie nu intervine în general în cursul măsurătorilor, dar pentru evitarea oricăror surprize, se recomandă verificarea electrodului înainte și după măsurătoare, cu ajutorul unei soluții tampon standard (v. tab. 5.4).

Cu excepția unor electrozi foarte fragili și oferind suprafețe mari, rezistența electrozilor de sticlă obișnuiți este considerabilă ($10^6\Omega$ și mai mult), astfel că măsurarea *FEM* nu se poate efectua cu potențiometrele obișnuite ci numai cu potențiometre avînd amplificare electronică.

În perioada care s-a scurs de la începutul secolului nostru, cînd s-a elaborat electrodul de sticlă, selectiv pentru ionul $H^+$, și pînă în zilele noastre, s-au creat compoziții de sticlă și deci electrozi avînd selectivitate pentru ionii monovalenți de $Na^+$, $K^+$, $Ag^+$, $NH_4^+$, $Tl^+$, $Li^+$ și $Cs^+$, apoi schimbători de ioni lichizi utili pentru realizarea unor electrozi de cationi bivalenți ($Ca^{2+}$ și $Sr^{2+}$) și a unor electrozi de anioni. În sfîrșit, de dată foarte recentă sînt electrozii specifici bazați pe „sechestrarea" (angajarea în complex a) cationilor de către molecule neutre macrociclice (antibiotici ciclici sau polieteri), care manifestă o selectivitate foarte pronunțată, comparabilă cu aceea a membranelor biologice. S-a arătat că mecanismul specific după care asemenea molecule neutre acționează în electrozi cu membrane avînd straturi duble fosfolipidice extrem de subțiri ($\sim 10$ nm), constă în solubilizarea specifică a cationilor în zona cuasi-lichidă dintre cele două membrane.

Membranele schimbătoare de ioni utilizate în electrozi selectivi aparțin schimbătorilor solizi (sticlă sau sticle cristaline), lichizi și agenților neutri de sechestrare.

Membranele lichide se realizează prin interpunerea între două straturi de soluții apoase, a unui solvent nemiscibil cu apa și care conține o cantitate apreciabilă de specie ionizabilă (un acid gras sau o amină alifatică); spre deosebire de membranele schimbătoare solide, rigide, membrana lichidă conține centre active mobile pentru schimbul ionic. Interfețele $\alpha_i/\beta$ (fig. 5.11) sînt permeabile pentru speciile cationice $B^+$, pe cînd anionul organic $S^-$ este reținut ca într-o capcană, în interiorul membranei lichide $\beta$, unde accesul anionilor $A^-$ este interzis.

| Faza apoasă $\alpha_1$ | Faza $\beta$, nemiscibilă cu apa | Faza apoasa $\alpha_2$ |
|---|---|---|
| $B^+_{\alpha_1}$ | $B^+_{\beta}$ | $B^+_{\alpha_2}$ |
| $A^-_{\alpha_1}$ | – | $A^-_{\alpha_2}$ |
| | $S^-$ | |
| | BS | |

Fig. 5.11. Diagrama unei membrane schimbătoare de ioni, lichide.

Potențialul de membrană și deci selectivitatea sînt determinate de activitățile în faze ale speciilor care pot traversa interfețele $\alpha_i\beta$ și de coeficienții de repartiție N e r n s t în fazele în contact.

În figura 5.12. sînt redate structurile a doi agenți de sechestrare, neutri, alături de echilibrele care se pot stabili între aceștia și diversele specii ionice conținute în fazele de soluție $\alpha_1$ și $\alpha_2$, în membrană; sechestrarea ionilor se explică prin existența unor atomi de oxigen dispuși ciclic în moleculă, capabili să creeze un cîmp stabilizator în jurul ionului, întocmai ca moleculele de apă.

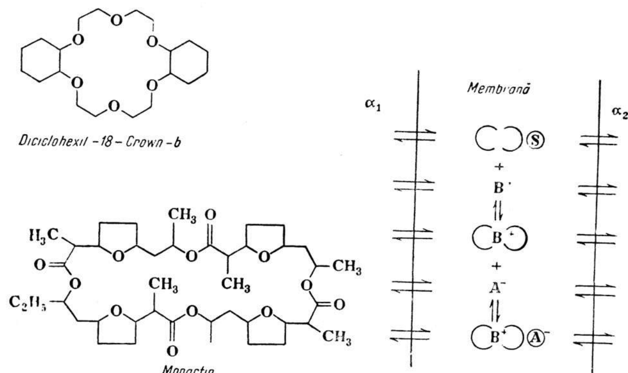
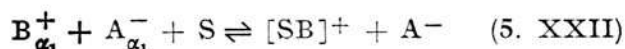



Fig. 5.12. Structurile moleculare a doi agenți de sechestrare și echilibrele de schimb ionic la care participă; **C Ɔ** simbolizează agentul de sechestrare.

Potențialul de membrană depinde de activitățile speciilor cationice din fazele $\alpha_1$ și $\alpha_2$, precum și de constantele de echilibru ale reacțiilor de sechestrare de tip:



$$B^{+}_{\alpha_1} + A^{-}_{\alpha_1} + S \rightleftharpoons [SB]^{+} + A^{-} \qquad (5.\ XXII)$$

unde speciile din membrană s-au simbolizat fără nici un indice.

Electrozii selectivi cu membrană au căpătat o utilizare din ce în ce mai largă, atît în cercetarea chimică, cît și în industrie, iar în ultima vreme și în cercetarea biomedicală.

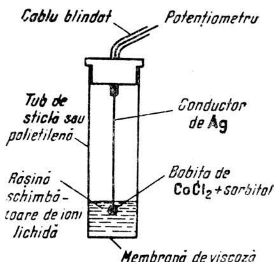



Fig. 5.13. Schema unui macro-electrod de calciu, static.

Pentru scopuri biomedicale, deosebit de interesant este electrodul de calciu, fabricat în micro- și macrovariantă, pentru cercetări efectuate în condiții statice sau dinamice (scurgere de lichid prin electrod). Figura 5.13 conține schema unui electrod de calciu static; conductorul central este confecționat din argint clorurat, iar bobița din vîrful lui este din $CaCl_2$ dizolvat în sorbitol topit, iar ca schimbător de ioni lichid, sarea de calciu a acidului dodecilfosforic, dizolvată în fosfonat de dodecilfenil.

Măsurătorile cu electrodul de calciu sînt extrem de utile pentru stabilirea diagnozei în ciroza hepatică sau pentru determinarea hipercalcemiei asociate cu prezența unor neoformații maligne.

Deosebit de promițătoare se pare a fi utilizarea electrozilor selectivi în practica industrială, prin posibilitatea automatizării controlului în procesul de fabricație. Electrodul poate fi plasat în diversele puncte ale fluxului tehnologic și în funcție de semnalele transmise în cursul măsurătorilor se pot stabili (pe baza unei programări prealabile) operațiile ce trebuie întreprinse pentru eventuala restabilire a condițiilor de lucru prescrise; procedeul are meritul rapidității și poate înlocui actualele metode de control discontinue printr-o variantă continuă extrem de avantajoasă.

În tabelul 5.5 sînt prezentați cîțiva electrozi selectivi, disponibili comercial, alături de intervalul de *p*H în care se pot întrebuința și principalii ioni care jenează funcționarea lor; se dau și sugestii referitoare la domeniul de aplicare.

#### 5.1.3.6.2 **Titrarea potențiometrică**

Saltul de potențial pe care-l înregistrează un electrod indicator de ioni $H^+$ atunci cînd aceștia sînt consumați de o cantitate echivalentă de ionii $OH^-$ pentru a forma apa, compus foarte slab disociat constituie baza titrării potențiometrice acido-bazice.

Titrarea potențiometrică a unui acid se poate efectua cu montajul schițat în figura 5.14; electrodul indicator al ionilor $H^+$ și electrodul de calo-

**Electrozi selectivi**

| Ionul pentru a cărui determinare este distant | Tipul de membrană | Intervalul de $pH$ | Principalii ioni perturbatori | Domenii de aplicare |
|---|---|---|---|---|
| $Cd^{2+}$ | solid | 1–14 | $Ag^{+}$, $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Pb^{2+}$ | Soluţii de galvanizare, reziduuri industriale |
| $Cl^{-}$ | solid | 0–14 | $Br^{-}$, $I^{-}$, $S^{2-}$, $CN^{-}$, $SCN^{-}$, $NH_3$ | Desalinare alimente produse farmaceutice etc. |
| $CN^{-}$ | solid | 0–14 | $S^{2-}$, $I^{-}$ | Poluarea cu reziduuri, lichide, sau gazoase, oxidarea cianurii, galvanizare, procese extractive |
| BF | lichid | 2–12 | $I^{-}$, $NO_3^{-}$, $Br^{-}$, $CH_3COO_3^{-}$, $HCO_3$ | Băi de galvanizare, conversia borului în $BF_4^{-}$ |
| $Pb^{2+}$ | lichid | 3,5–7,5 | $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mg^{2+}$ | |
| $Pb^{2+}$ | solid | 2–14 | $Ag^{+}$, $Hg^{+2}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Fe^{2+}$ | |
| $Ag^{+}$ | solid | 0–14 | $Hg^{2+}$ | Industria fotografică emulsii şi soluţii fixatoare |
| $Ag^{+}$ | sticlă | 4–8 | $H^{+}$ | |
| $S^{2-}$ | solid | 0–14 | — | Analiza apei, poluarea aerului industria hîrtiei, petrolieră nămolurile de foraj |
| Duritatea apei | lichid | 5,5–11 | $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Ba^{2+}$ $Sr^{2+}$ | |

mel se găsesc scufundaţi în soluţia acidă, agitată electromagnetic, iar adaosul de reactiv (de exemplu o soluţie de NaOH) se adaugă din biuretă, în cantitate mai mică în preajma echivalenţei. Graficul care se construieşte conţine în ordonată $p$H-ul sau *FEM* sau potenţialul electrodului indicator, iar în abscisă consumul de reactiv titrant (v. fig. 5.14). O metodă mai precisă constă în determinarea punctului de echivalenţă printr-o reprezentare derivată (fig. 5.15); în ordonată se reprezintă variaţiile $\Delta E$ ale *FEM* raportate la adaosul constant $\Delta V$ de reactiv, în funcţie de volumul $V$ de reactiv. La titrarea acizilor slabi ($pK \leqslant 9$) metoda este deosebit de utilă, deoarece pe măsură ce $p$K se măreşte saltul de $p$H sau de poten-

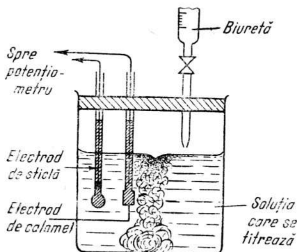



Fig. 5.14. Titrarea potențiometrică.

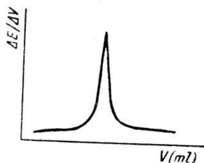



Fig. 5.15. Curba derivată de titrare potențiometrică.

țial de la echivalență devine din ce în ce mai puțin abrupt și în consecință determinarea echivalenței cu ajutorul curbelor E/$p$H-volum de reactiv, din ce în ce mai puțin precisă.

Se poate recurge la determinarea experimentală a valorilor $\Delta E$ asociate creșterilor $\Delta V$ ale volumului de reactiv. Pentru aceasta se utilizează doi electrozi identici, dintre care unul, numit electrod indicator cu întîrziere ($E_1$), este înconjurat de un manșon tubular concentric de sticlă, care evită contactul cu volumul soluției în momentul adaosului de reactiv (fig. 5.16). De aceea, *FEM* măsurată după fiecare adaos de reactiv reprezintă diferența dintre potențialele de echilibru ale electrodului liber $E_2$, dinainte și după adaosul de reactiv, adică tocmai $\Delta E$. Soluția se omogenizează după determinarea *FEM* și înainte de noul adaos de reactiv, prin pompare de aer cu ajutorul unei pere de cauciuc atașate la un tub lateral al manșonului de sticlă. Pila astfel realizată funcționează ca o pilă de concentrație, nu posedă nici o joncțiune lichidă și este capabilă de performanțe excelente.

Baze tari și slabe pot fi titrate cu acizi tari pe această cale, dar combinația acid slab-bază slabă trebuie evitată, deoarece saltul de $p$H de la echivalență nu este abrupt. Acizii bivalenți, titrați cu baze tari arată două maxime pe curba $\Delta E$-$\Delta V$, numai atunci cînd raportul constantelor de disociere $K_1/K_2$ corespunzătoare celor două trepte de disociere este egal cu $10^2$ sau depășește această valoare. Figura 5.17 arată curba de titrare diferențială a $H_3PO_4$ cu NaOH ; primele două puncte de echivalență sînt ușor sesizabile, dar cel de al treilea nu, deoarece $pK_3 = 12{,}3$.

Constanta de disociere a unui acid slab ($pK \geqslant 5$) se poate determina cu o precizie satisfăcătoare printr-o titrare a acidului cu o bază tare. Se poate arăta că $p$H-ul la semiechivalență este egal cu $pK$-ul acidului slab :

$$(pH)_{0,5\,Ech} = pK_A. \qquad (5.77)$$

Să aplicăm legea acțiunii maselor la reacția de disociere a acidului slab :



$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad (3.\ VIa)$$

cînd se obține :

$$K_A = \frac{a_{A^-}\ a_{H_3O^+}}{a_{HA}\cdot a_{H_2O}} \qquad (3.6\ a)$$

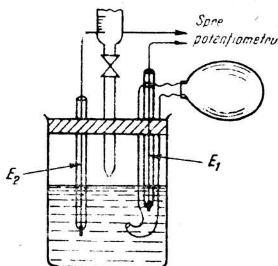



Fig. 5.16. Titrare potențiometrică diferențială.

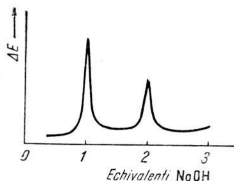



Fig. 5.17. Titrarea potențiometrică diferențială a $H_3PO_4$.

După logaritmare și schimbarea semnului,

$$pK_A = -\lg \frac{a_{A^-}}{a_{AH}} + pH. \qquad (3.8a)$$

La semiechivalență, se poate scrie, cu o bună aproximație:

$$(a_{A^-})_{0,5\ Ech} = (a_{AH})_{0,5\ Ech},$$

de unde:

$$pK_A = (pH)_{0,5\ Ech}.$$

Reprezentarea grafică a $p$H-ului în funcție de volumul de bază, permite determinarea $p$H-ului (fig. 5.18).

Un salt de potențial însoțește și reacția de oxidare sau reducere a unei substanțe. Titrarea potențiometrică redox poate fi efectuată în prezența unui electrod inert scufundat în soluția de titrat, care se asociază cu un electrod de referință. În figura 5.19 este redată curba de titrare potențiometrică a ionilor feroși cu bicromat. Saltul de potențial are loc de la valoa-

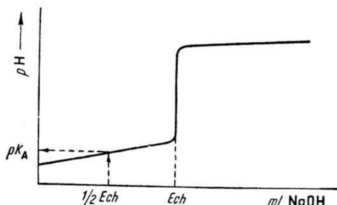



Fig. 5.18. Determinarea $pK_A$-ului unui acid slab.

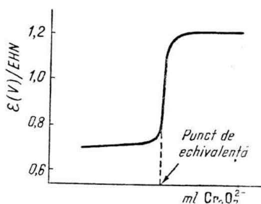



Fig. 5.19. Titrarea potențiometrică redox a ionului $Fe^{2+}$ cu bicromat.

rea de circa 0,7 V la cca 1,3 V/*EHN*, corespunzătoare sistemelor $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ și respectiv $Cr^{6+}/Cr^{3+}$. Menționăm că valorile standard ale potențialelor sînt +0,77 și + 1,33 V/*EHN*. Saltul de potențial se explică prin modificarea bruscă de potențial ce însoțește apariția excesului de bicromat față de echivalența cu ionii feroși, unde potențialul electrodului redox este nedefinit.

Indicarea punctului de echivalență în titrările redox se poate face și cu ajutorul unor substanțe, numite indicatori redox, care au proprietatea de a fi colorate în stare oxidată și incolore în forma redusă. Cunoașterea potențialelor redox standard ale acestora, permite selecționarea indicatorului potrivit pentru o reacție redox dată; de exemplu, acidul difenilaminosulfonic se poate utiliza pentru indicarea punctului de echivalență la titrarea ionilor feroși cu un oxidant adecvat.

Același principiu al consumării unui ion potențial activ stă și la baza titrării potențiometrice de precipitare unde concentrația ionului este guvernată de produsul de solubilitate al compusului greu solubil ce se formează. Astfel, titrarea unei sări de argint cu o soluție de clorură alcalină este posibilă folosind un electrod de argint întrodus în soluția sării de argint și asociindu-l cu un electrod de referință. Să presupunem că inițial, concentrația ionilor $Ag^+$ era de $M$ moli/l; după precipitarea fracției $x$, potențialul electrodului va fi dat aproximativ de reacția:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg (1 - x)M. \qquad (5.78)$$

Potențialul se modifică treptat, pe măsură ce soluției i se adaugă ioni $Cl^-$. La echivalență $(1 - x)$ devine zero, iar $\varepsilon_{Ag^+/Ag}$ înregistrează un salt brusc de cîteva zecimi de volt.

Ca și la celelalte titrări potențiometrice, și aici este recomandabilă utilizarea variantei diferențiale, cu doi electrozi de argint, pentru că se evită pierderea de substanță cauzată de difuzie la joncțiunea lichidă. Pe această cale devine posibilă dozarea succesivă a iodurii, bromurii și clorurii, aflate în aceeași soluție, prin adaos de nitrat de argint. La adaos de nitrat, potențialul de electrod va fi guvernat mai întîi de produsul cel mai greu solubil, iodura de argint; după titrarea ei, potențialul crește brusc deoarece și concentrația ionilor $Ag^+$ crește cu cîteva puteri ale lui 10, corespunzător de astă-dată produsului mai puțin greu solubil, AgBr (v. tab. 5.6). Același lucru se repetă la punctul de echivalență al bromurii și apoi al clorurii.

*Tabelul 5.6*

**Produsele de solubilitate ale halogenurilor de argint și concentrațiile de saturație ale ionilor $Ag^+$ (25 °C)**

| | AgI | AgBr | AgCl |
|---|---|---|---|
| $P_{AgX}$(moli²/l²) | $1{,}5 \cdot 10^{-16}$ | $7{,}7 \cdot 10^{-13}$ | $1{,}56 \cdot 10^{-10}$ |
| $C_{Ag^+}$(moli/l) | $1{,}22 \cdot 10^{-8}$ | $8{,}77 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ |

Multe reacţii de precipitare se pot urmări pe cale potenţiometrică. Pentru aceasta însă, formarea şi dezvoltarea precipitatului trebuie să fie rapidă, gradul de diviziune al precipitatului să nu fie prea avansat, pentru a se evita adsorbţia puternică a ionilor reactivi, iar precipitarea să nu aibă loc în condiţii ce ar face procesul imposibil de urmărit potenţiometric (variaţii de temperatură, exces de reactiv etc.).

Modificarea concentraţiei ionului potenţial activ este posibilă nu numai prin precipitarea lui ci, întocmai ca la titrarea acido-bazică, şi prin angajarea într-un ion complex solubil. Dacă acesta din urmă se caracterizează printr-o constantă de stabilitate apreciabilă, punctul de echivalenţă va fi trădat de un salt brusc de potenţial. De exemplu dacă ioni $Ag^+$ se adaugă unei soluţii de cianură, în primă instanţă are loc formarea complexului solubil şi stabil $Ag(CN)_2^-$ şi potenţialul electrodului indicator de argint pornind de la valori foarte mici, înregistrează o creştere lentă. Atunci cînd formarea complexului $Ag(CN)_2^-$ este completă, se observă un salt brusc de potenţial, care fixează precis punctul de echivalenţă. Dacă adaosul de ioni $Ag^+$ se continuă, are loc precipitarea cianurii de argint:

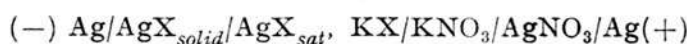


$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightarrow 2AgCN \qquad (5.\ XXIII)$$

şi potenţialul electrodului se păstrează cuasi-constant la o valoare fixată de concentraţia de echilibru a cianurii de argint greu solubile. Precipitarea cantitativă a complexului solubil se poate determina printr-un al doilea salt brusc de potenţial al electrodului de argint.

#### 5.1.3.6.3 **Determinarea produsului de solubilitate**

Construirea unor pile galvanice potrivite permite determinarea produsului de solubilitate a unor săruri greu solubile. Astfel, solubilitatea halogenurilor de argint AgX, unde X = Cl, Br şi I, se poate evalua din măsurarea *FEM* a următoarelor pile fără transport:



$$(-)\ Ag/AgX_{solid}/AgX_{sat},\ KX/KNO_3/AgNO_3/Ag(+)$$

$$a_{Ag^+,sat} < a_{Ag^+}$$

*FEM* a pilei variază conform relaţiei:

$$E = 0{,}059\ \lg \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^+,sat}}. \qquad (5.79)$$

Introducînd produsul de solubilitate al halogenurii de argint

$$P_{AgX} = a_{Ag^+,sat} \cdot a_{X^-}. \qquad (5.80)$$

Se mai obţine:

$$E = 0{,}059\ \lg a_{Ag^+} a_{X^-} - 0{,}059\ \lg P_{AgX}, \qquad (5.81)$$

$$E = 0{,}059\ \lg c_{Ag^+} c_{X^-} + 0{,}059\ \lg f_+ \cdot f_- - 0{,}059\ \lg P_{AgX} \qquad (5.82)$$

unde cu $c_{Ag^+}$ şi $c_{X^-}$ s-au notat concentraţiile molare ale soluţiilor de nitrat de argint şi respectiv halogenură de potasiu KX. În soluţii diluate ($c \leqslant 10^{-1}$ $M$) se poate face presupunerea că:

$$f_+ = f_- = f_\pm,$$

dacă soluţiile de $AgNO_3$ şi KX au aceleaşi concentraţii. Prin urmare:

$$a_{Ag^+} = a_{X^-} = f_\pm c. \qquad (5.83)$$

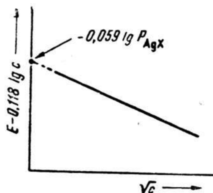



Fig. 5.20. Determinarea potenţiometrică a produsului de solubilitate a halogenurii de argint.

Înlocuind în relaţia (5.82), expresia *FEM* devine:

$$E = 0{,}118 \lg c + 0{,}118 \lg f_\pm - 0{,}059 \lg P_{AgX}, \qquad (5.84)$$

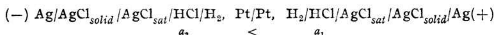
sau după o regrupare convenabilă:

$$E - 0{,}118 \lg c = 0{,}118 \lg f_\pm - 0{,}059 \lg P_{AgX}. \qquad (5.84\ a)$$

Practic se procedează în felul următor: se măsoară *FEM* ale pilelor construite cu 4—5 valori diferite ale concentraţiei $c(\leqslant 10^{-1}M)$ şi se reprezintă apoi grafic $E - 0{,}118 \lg c$ în funcţie de $\sqrt{c}$, avînd în vedere că pe baza teoriei electroliţilor tari a lui Debye şi Hückel în soluţii diluate, logaritmul factorului de activitate variază liniar cu $\sqrt{c}$. Ordonata la origine a dreptei care se obţine valorează $-0{,}059 \lg P_{AgX}$, din care se calculează $P_{AgX}$ şi solubilitatea $a_0 = c_0$ a halogenurii de argint în apă (fig. 5.20).

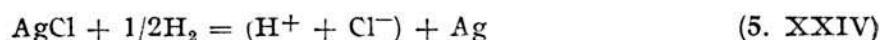
#### 5.1.3.6.4 Determinarea coeficienţilor de activitate

Legînd în opoziţie două pile de concentraţie, în modul schiţat mai jos,



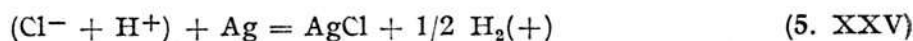
$$(-)\ Ag/AgCl_{solid}/AgCl_{sat}/\underset{a_2}{HCl}/H_2,\ Pt/Pt,\ H_2/\underset{a_1}{HCl}/AgCl_{sat}/AgCl_{solid}/Ag(+) \qquad a_2 < a_1$$

transportul electrolitului poate fi suprimat. Dacă pilele ar funcţiona izolat, în ele s-ar petrece reacţia:



$$AgCl + 1/2H_2 = (H^+ + Cl^-) + Ag \qquad (5.\ XXIV)$$

Transformarea globală în sistemul rezultat prin asamblarea celor două pile constă în diluarea acidului clorhidric; pentru fiecare cantitate de electricitate de 1 faraday, un mol de HCl trece de la activitatea $a_1$ la $a_2$, fără a se înregistra transport de electrolit dintr-o parte în cealaltă. În partea dreaptă acidul clorhidric este consumat în urma reacţiei:



$$(Cl^- + H^+) + Ag = AgCl + 1/2\ H_2(+) \qquad (5.\ XXV)$$

şi este regenerat, prin reacţia inversă, în cealaltă parte a sistemului.

*FEM* individuale ale celor două pile componente, $E_1$ şi $E_2$ valorează:

$$E_1 = E^\circ + 0{,}059 \lg a_{1,Cl^-} - a_{1,H^+}, \qquad (5.85)$$

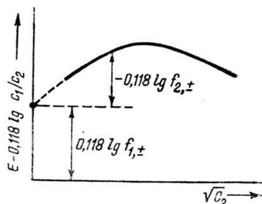



Fig. 5.21. Determinarea potenţiometrică a factorului de activitate.

$$E_2 = -E^\circ + 0,059\ \lg \frac{1}{a_{2,Cl^-}\ a_{2,H^+}}, \quad (5.86)$$

deoarece activităţile fazelor solide sînt unitare, iar presiunea se alege astfel încît $a_{H_2} = 1$ (practic $p_{H_2} = 1$). Însumarea celor două *FEM* conduce la *FEM* a ansamblului:

$$E = E_1 + E_2 = 0,059\ \lg \frac{a_1^2}{a_2^2}, \quad (5.87)$$

întrucît acidul clorhidric este electrolit tare şi prin urmare:

$$a_{1,Cl^-} = a_{1,H^+} = a_1 \quad \text{şi} \quad a_{2,Cl^-} = a_{2,H^+} = a_2.$$

Exprimînd activitatea prin produsul $f_\pm c$, se mai obţine:

$$E = 0,118\ \lg \frac{c_1}{c_2} + 0,118\,\lg \frac{f_{1,\pm}}{f_{2,\pm}}. \quad (5.88)$$

După regruparea convenabilă a termenilor, mai rezultă:

$$E = 0,118\,\lg \frac{c_1}{c_2} = 0,118\ \lg\ f_{1,\pm} - 0,118\ \lg f_{2,\pm}. \quad (5.88\ a)$$

Practic se măsoară diversele valori ale *FEM* corespunzătoare unor valori variabile ale concentraţiei $c_2$, la concentraţie $c_1$ constantă, iar apoi diferenţa $E - 0,118\ \lg\ c_1/c_2$ se reprezintă grafic în funcţie de $\sqrt{c_2}$. Prin extrapolare la $\sqrt{c_2} = 0$, se obţine termenul $0,118\ \lg f_{1,\pm}$, din care se calculează $f_{1,\pm}$. Graficul permite determinarea paralelă a factorului de activitate $f_{2,\pm}$ la orice concentraţie $c_2$ (fig. 5.21).

## 5.2 STRATUL DUBLU ELECTRIC

### 5.2.1 ISTORIC

Noţiunea şi cel mai simplu model al stratului dublu, îşi au originile în lucrările lui Helmholtz (1853) şi Quincke (1861), dar cea dintîi reprezentare detaliată se datorează lui Gouy şi Chapman (1913), bazată pe aceleaşi premize ca şi teoria soluţiilor de electroliţi a lui Debye şi Hückel, elaborată mai tîrziu (1923). În 1924 Stern a îmbunătăţit teoria lui Gouy şi Chapman dar o confruntare satisfăcătoare a modelului său cu experienţa necesita perfecţionări atît în tehnica de cercetare cît şi în teoria fenomenului.

Deşi nu constituia un fapt nou, termodinamica fenomenului de strat dublu, bazată pe izoterma de adsorbţie a lui Gibbs nu a primit o interpretare adecvată decît progresiv, datorită lucrărilor lui Frumkin, în cel de al treilea deceniu al secolului nostru. În primele măsurători de capacitate a stratului dublu, folosind suprafaţa Hg-soluţie apoasă, impurităţile organice, uşor adsorbabile din soluţia apoasă, nu erau îndepărtate. Purificarea nu este atît de strict cerută în măsurătorile efectuate cu electrometrul capilar, din cauza încetinelii adsorb-

ției controlate de difuzie în capilara fină a electrometrului. Între 1941 și 1949 Grahame perfecționează tehnica măsurătorilor și reduce la minim posibilitatea contaminării prin introducerea electrodului picător de Hg în aceste măsurători. Tot lui i se datorează analiza termodinamică a electrodului ideal polarizat, prin care se demonstrează posibilitatea obținerii de date termodinamice foarte precise din măsurători de capacitate a stratului dublu. Presupunerea că stratul dublu compact are o capacitate care depinde numai de sarcina de pe electrod și nu de concentrația electrolitului, a permis verificarea experimentală a structurii stratului dublu de către McDonald (1954) și Barlow și McDonald (1962).

Necesitatea luării în considerare a efectelor de adsorbție care nu se pot interpreta în limitele interacțiunilor simple electrostatice de tipul celor analizate de Gouy și Chapman, a fost semnalată încă de Gouy (1910). Stern reia conceptul de adsorbție specifică și-i dă o formulare matematică, bazată pe izoterma lui Langmuir (1924). În 1947, Grahame sugerează că ionii adsorbiți specific se apropie de electrod mai mult ca ceilalți ioni liberi din soluție. El creează un model al stratului dublu compact cu două planuri: unul intern, pentru ionii adsorbiți specific, și un plan exterior, pentru ceilalți ioni. (Teoria lui Gouy-Chapman este aplicabilă regiunii care se situează dincolo de planul exterior, deci stratului dublu difuz). Aceasta permite calculul adsorbției specifice (Grahame și Soderberg, 1954) și abordarea problemei importante a determinării izotermei. Adsorbția substanțelor neîncărcate electric (molecule neutre) fusese tratată de Frumkin încă din 1926, presupunînd că izoterma lui Langmuir este valabilă la potențial de electrod constant și că interacțiunea dintre particule are loc în același mod ca la gaze. Butler (1929) a tratat de asemenea adsorbția, dar numai cu cercetările lui Parsons (1955) se ajunge la revizuirea problemei legate de determinarea izotermei. În prezent, se pare că dependența curbelor capacitate sau potențial de activitatea de volum a adsorbatului constituie cel mai bun criteriu. Interpretarea unor asemenea curbe începe cu lucrările lui Frumkin și Melik-Gaikazian (1952), care au arătat că adsorbția pe electrodul de Hg este controlată de difuzie. Lorenz (1958) elaborează o tratare foarte elegantă a cineticii de adsorbție și calculează vitezele de transfer adsorbtiv pe Hg, pentru cîteva substanțe. Totuși, problema determinării izotermei nu se poate considera pe deplin rezolvată.

Un rezultat important, care decurge din aceste studii se referă la dependenta entalpiei libere standard de adsorbție de sarcina sau potențialul electrodului. Astfel, Parsons (1955—1963) găsește o dependență liniară pentru această energie în funcție de sarcina de pe electrod, la adsorbție specifică ionică și o dependență patratică la substanțe neîncărcate electric. La această din urmă dependență s-a ajuns de altfel și pe baza modelului simplu al lui Frumkin (1926) și Butler (1929), însă în funcție de potențial.

În ultima vreme (1960—1963) s-a încercat extinderea modului de tratare mecanic — statistic aplicat electroliților și la stratul dublu. Se remarcă două teorii, avînd unele puncte comune, și anume: una a lui Krilov și Levici (1963) și alta a lui Buff și Stillinger (1963). Ele constituie un progres în teorie, dar este prematur să se afirme că viitoarea dezvoltare a domeniului va avea loc în această direcție.

Multe din progresele cercetărilor experimentale asupra stratului dublu se datorează proprietăților electrodului de Hg, aproape ideale pentru acest scop. Totuși, nu sînt lipsite de interes nici studiile cu alte metale, deși la acestea rezultatele au încă un caracter mai mult calitativ. Cercetările asupra stratului dublu la electrozii solizi sînt jenate de dificultăți experimentale, cauzate de contaminarea electrozilor, de efecte geometrice ce se manifestă la măsurarea capacității și înainte de toate, de complicațiile care se ivesc de pe urma interferenței cu reacțiile de electrod și formarea unor filme adsorbite de $O_2$ și $H_2$. La acestea se mai adaugă apoi dispersia frecvenței datorată neregularităților electrodului. S-au elaborat metode bazate pe utilizarea radioizotopilor, în care măsurătorile se efectuează „in situ", cu controlul potențialului (Bockris, 1963); rezultatele în acest sens sînt promițătoare.

### 5.2.2 DISTRIBUȚIA IONILOR ȘI MOLECULELOR LA INTERFAȚA ELECTROD-ELECTROLIT

Reacțiile electrochimice de la interfața electrod-electrolit sînt procese eterogene dependente de cîmpul electric; de aceea un factor determinant de viteză va fi concentrația diverselor specii prezente la suprafața încărcată. Concentrația de la interfață este corelată cu concentrația de volum,

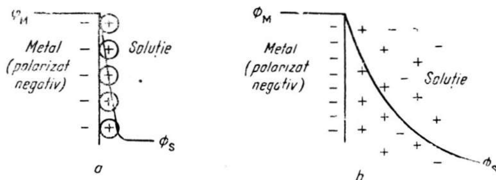



Fig. 5.22. Modelele lui Helmholtz (*a*) și Gouy-Chapman (*b*), alături de profilurile căderilor de potențial $\phi_M$-$\phi_S$.

prin intermediul entalpei libere electrochimice de adsorbție standard $\Delta_{ads}\bar{G}^\circ$ care conține formal contribuții chimice și electrice.

Se vor considera modelele de distribuție a ionilor la suprafața electrodului, imaginate de Helmholtz, Gouy și Chapman, Stern și de Grahame (fig.5.22—5.24). O condiție necesar impusă diverselor modele constă în echilibrul electrostatic al sarcinilor separate ale stratului dublu; transferul de sarcină nu poate avea loc în nici un sens de-a curmezișul stratului dublu, variația diferenței de potențial de la interfața metal-soluție schimbînd doar sarcina în soluție, în vecinătatea suprafeței metalului. Aceasta conferă stratului dublu un caracter capacitiv și presupune inexistența vreunui component de scurgere ohmică asociat cu descărcarea ionilor; un asemenea ansamblu metal-electrolit se numește electrod ideal polarizat (Grahame și Whitney).

Imaginea este cu totul idealizată deoarece în condiții practice orice suprafață de electrod care este încărcată, va fi sediul unor procese de electrod cărora le corespund curenți minimi, dar finiți (nenuli). În practică, comportamentul electrodului de Hg între potențialele 0 și 0,9 V/*EHN* se apropie de proprietățile electrodului ideal polarizat, întrucît descărcarea ionilor $H_3O^+$ este extrem de lentă în acest domeniu de potențial. În regiunea anodică, pe electrodul de platină, polarizarea ideală este reali-

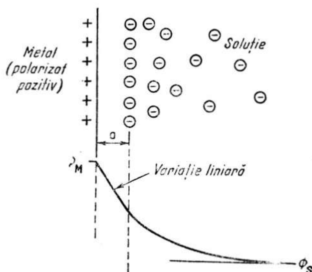



Fig. 5.23. Modelul lui Stern. Distanța la care se apropie ionii „ficși" de electrod este *a*. (Moleculele de apă care separă electrodul de ioni, nu s-au reprezentat.) Profilul căderii de potențial este liniar în regiunea *a* și exponențial în zona difuză.

zată în soluţii apoase, alcaline sau acide (oxiacizi), în intervalul de potenţial cuprins între + 0,2 şi + 0,6 V. Un alt sistem electrochimic apropiat de polarizabilitatea ideală, într-un interval de circa 1 V, este anodul de platină în soluţii apoase de $CF_3COOH$ adiţionate de săruri ale acestui acid.

În figura 5.22 *a* este reprodusă distribuţia sarcinilor în dublul strat după modelul lui H e l m h o l t z. G o u y a atras atenţia asupra faptului că modelul lui H e l m h o l t z neglijează distribuţia termică a ionilor la o temperatură dată şi care de fapt depinde exponenţial de energia electrostatică raportată la $RT$. Distribuţia este analoagă celei întîlnite în teoria electroliţilor tari a lui D e b y e-H ü c k e l (v. secţ. 1.2). Teoria matematică a modelului astfel perfecţionat (fig. 5.22, *b*) a fost dezvoltată de C h a p m a n, în presupunerea că ionii constituie sarcini electrice punctiforme şi a servit ca model de inspiraţie pentru teoria lui D e b y e şi H ü c k e l asupra interacţiunii ion-ion.

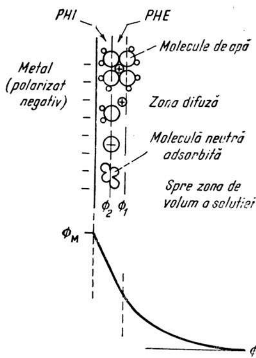



Fig. 5.24. Modelul lui G r a h a m e şi profilul căderii de potenţial în stratul dublu.

În modelul lui S t e r n se iau în considerare atît dimensiunile finite ale ionilor şi, ca o consecinţă a acestora, apropierea de electrod pînă la o distanţă limită *a*, precum şi fixarea de molecule prin chemisorbţie specifică, cînd se manifestă nu numai interacţiuni de natură pur electrostatică potenţial — sarcină (fig.5.23).

În sfîrşit, în figura 5.24 este reprodus modelul lui G r a h a m e, unde se consideră şi diversele specii adsorbite la interfaţa metal-electrolit; stratul H e l m h o l t z apare alcătuit din două planuri: unul interior (*PHI*) şi altul exterior (*PHE*).

Să evaluăm variaţia căderii de potenţial din stratul dublu, în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului, pe baza modelului norului ionic (G o u y-C h a p m a n).

Dacă $\psi_r$ este potenţialul V o l t a la distanţa $r$ de la suprafaţa electrodului, concentraţia locală $c_+$ şi $c_-$ a cationilor şi respectiv a anionilor va fi:

$$c_{\pm} = c_{\pm}\, exp(-\, z_{\pm}\, \psi_r e_0/kT), \qquad (5.89)$$

unde $c^v$ este concentraţia stoechiometrică de volum a cationilor şi anionilor ($c_+z_+ = /c_-z_-/$). Densitatea spaţială de sarcină $\rho_r$, la distanţa $r$ este:

$$\rho_r = z_+ e_0 c^v_+ exp(-\, z_+ e_0 \psi_r/kT) + z_- e_0 c^v_- exp\ (-z_- e_0 \psi_r/kT), \qquad (5.90)$$

u condiţia ca dis tiibuţia ionică să fie determinată numai de interacţiuni lectrostatice. Ca şi în teoria lui D e b y e — H ü c k e l, relaţia dintre

$\psi_r$ și $\rho_r$ este dată de ecuația lui Poisson, a cărei expresie pentru o distribuție ionică unidimensională este:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(D_r \frac{\partial \psi_r}{\partial r}\right) = -4\pi\rho_r \tag{5.91}$$

deoarece constanta dielectrică $D_r$ poate varia cu $r$ în interiorul stratului dublu.

Introducînd valoarea densității de sarcină spațială, se obține:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(D_r \frac{\partial \psi_r}{\partial r}\right) = -4\pi e_0 \sum_{+}^{-} c_{\pm}^{v} z_{\pm} exp(-z_{\pm} e_0 \psi_r / kT). \tag{5.92}$$

Folosind identitatea:

$$2\frac{\partial^2 \psi_r}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial \psi_r}\left(\frac{\partial \psi_r}{\partial r}\right)^2 \tag{5.93}$$

și integrînd în presupunerea că valoarea medie $\overline{D}$ a constantei dielectrice în stratul dublu nu se modifică, obținem:

$$\frac{\partial \psi_r}{\partial r} = \pm\left[\frac{8\pi kT}{\overline{D}} \sum_i c_i^v \{exp(-z_i e_0 \psi_r/kT) - 1\}\right]^{1/2}. \tag{5.94}$$

Termenul $-1$ provine din constanta de integrare.

Dacă $r \to \infty$, valoarea gradientului de potențial $\partial\psi_r/\partial r \to 0$, iar atunci cînd $\rho_r = 0$, potențialul $\psi_r$ tinde spre valoarea sa din zona de volum a soluției.

Dacă $a$ este distanța minimă pînă la care se pot apropia ionii de electrod iar $q_M$ sarcina de pe unitatea de suprafață a electrodului metalic, cîmpul în $a$ este:

$$\left(\frac{\partial \psi_r}{\partial r}\right)_a = -\frac{4\pi\rho_M}{D_a}, \tag{5.95}$$

unde $D_a$ este constanta dielectrică pentru distanțe $r \leqslant a$; de obicei, $D_a \approx \overline{D}$.

Compararea ecuațiilor (5.94 și 5.95) permite exprimarea sarcinii specifice $q_M$ de pe suprafața metalului:

$$q_M = \pm\left[\left(\frac{kT\overline{D}}{2\pi}\right) \sum_i c_i^v \{exp(-z_i\, e_0\, \psi_a/kT) - 1\}\right]^{1/2}, \tag{5.96}$$

cînd electrolitul este simetric ($|z_i| = |z_+| = |z_-| = z$ și $c_i = c_+ = c_- = c$)

$$q_M = \left(\frac{2kTc^v\overline{D}}{\pi}\right)^{1/2} \sin h\,(z\, e_0\, \psi_a/2kT), \tag{5.97}$$

și $q_M > 0$ atunci cînd $\psi_a > 0$.

Măsurătorile experimentale de capacitate dau valori care sînt net discordante cu teoria lui G o u y, din cauza neglijării dimensiunilor propri ale ionilor. Luarea în considerare a distanței minime la care se pot apropia ionii avînd dimensiuni finite a fost sesizată de S t e r n și G r a h a m e, deși ea fusese menționată și de G o u y cu privire la grosimea efectivă a stratului dublu. Pe baza acesteia, diferența de potențial intern $\phi_M - \phi_s$ dintre metal și soluție se poate considera alcătuită din două părți: $\phi_M - \phi_1$ și $\phi_1 - \phi_s$, unde $\phi_1$ este potențialul mediu la $r = a$ (v. fig. 5.23) Potențialul în stratul dublu înregistrează fluctuații laterale în raport cu interfața, din cauza discontinuității sarcinilor ionice, dar în calcule se folosește o valoare medie egală tocmai cu $\phi_1$. Ambele aceste contribuții se pot exercita independent asupra lui $q_M$, astfel că:

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_s)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_1)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_1 - \phi_s)}{\partial q_M}, \tag{5.98}$$

sau

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \tag{5.99}$$

dacă se notează

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_1)}{\partial q_M} = \frac{1}{C_1} \text{ și } \frac{\partial(\phi_1 - \phi_s)}{\partial q_M} = \frac{1}{C_2}, \tag{5.100}$$

$C_1$ și $C_2$, capacitățile corespunzătoare celor două planuri H e l m h o l t z, sînt aditive atunci cînd se găsesc dispuse în serie.

Profilul tipic al curbei capacitate — potențial, pentru electrodul de Hg este redat în figura 5.25. Capacitatea $C_1$ este adeseori raportată la stratul H e l m h o l t z, compact vecin cu suprafața electrodului metalic, iar $C_2$ la zona difuză sau zona atmosferei ionice. Asemănător cu scindarea de către G r a h a m e a stratului H e l m h o l t z în intern și extern, și $C_1$ se poate scinda în două părți. Presupunerea existenței aceleași căderi de potențial $\phi_1$ pentru poziția minimei distanțe la electrod nu este riguros valabilă pentru anioni și cationi. Din cauza naturii mult mai polarizabile a anionilor și existenței unei afinități specifice ca „liganzi" superficial adsorbiți, pentru unele suprafețe metalice, anionii se pot apropia mai intim de metal decît cationii solvatați, la un potențial dat; de aceea $\phi_1$ nu va avea exact aceeași valoare pentru anioni și cationi. Este convenabilă notarea cu $\phi_2$ a potențialului în regiunea de minimă distanță și adsorbție specifică a anionilor. Din aceste motive, o teorie satisfăcătoare a stratului dublu trebuie să ia în considerare atît dimensiunile finite ale ionilor adsorbiți cît și interacțiunile de chemisorbție specifică ce se

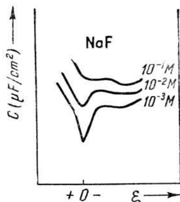


Fig. 5.25. Variația capacității stratului dublu cu potențialul, la interfața Hg-soluție NaF.

exercită între aceştia şi suprafaţa metalului (S t e r n). În acord cu teoria lui S t e r n, sarcina $q_s$ a laturii dinspre soluţie a stratului dublu se poate considera alcătuită din contribuţiile $q_1$ şi $q_2$ ce rezultă din sarcina spaţială asociată cu atmosfera ionică şi respectiv din sarcina ionilor adsorbiţi specific. Cum $q_M = -q_S$, avem:

$$-q_M = q_S = q_1 + q_2. \tag{5.101}$$

Sarcina $q_2$ se poate calcula cu ecuaţia (5.96), care exprimă pe $q_M$, cu condiţia ca $\phi_a = \phi_1$; atunci

$$q_2 = \pm\left[\frac{\overline{D}\,k\,T}{2\pi}\sum_i c_i^v\,\{exp\,(z_i\,e_0\,\psi_a/kT) - 1\}\right]^{1/2}. \tag{5.102}$$

Sarcina $q_1$ se calculează prin aplicarea unei izoterme de tip L a n g m u i r în care entalpia liberă electrochimică de adsorbţie standard $\Delta_{ads}\overline{G}^0_\pm$ determină cantitatea adsorbită ca o funcţie de concentraţia de volum a soluţiei. Rezultatul aplicării izotermei lui L a n g m u i r este:

$$q_1 = e_0\,\Omega\,\frac{z_+}{1 + (1/x^v)\,exp(\Delta_{ads}\overline{G}_+/RT)} + \frac{z}{1 + (1/x^v)\,exp(\Delta_{ads}\overline{G}^0_-/RT)}, \tag{5.103}$$

unde $x^v$ este fracţia molară de volum, iar $\Omega$ numărul de centre disponibile pentru adsorbţie pe cm² de suprafaţă a electrodului. Se presupune că acest număr este acelaşi pentru cationi sau anioni şi că ionul adsorbit poate substitui nestînjenit moleculele de solvent care se găsesc de asemenea adsorbite şi au o acoperire relativă $\theta$ vecină cu unitatea.

$\Delta_{ads}\overline{G}^0_\pm$ se exprimă prin suma:

$$\Delta_{ads}\overline{G}^0_\pm = \Delta_{ads}\,G^0_\pm + z_\pm\,e_0\phi_2, \tag{5.104}$$

unde $\Delta_{ads}\,G^0_\pm$ este entalpia liberă de adsorbţie standard, iar $\phi_2$ potenţialul intern mediu în planul de adsorbţie specifică a ionilor. S-a menţionat (v. secţ. 5.1.1) că, experimental, cele două contribuţii sînt inseparabile. Cum în majoritatea cazurilor se adsorb anioni, ecuaţia (5.103) care exprimă pe $q_1$ se mai poate scrie:

$$q_1 \approx z_-\,e_0\,x^v\,\Omega\,exp\,(-\,\Delta_{ads}\,\overline{G}^0_-/RT), \tag{5.105}$$

întrucît în soluţii diluate, în mod obişnuit, $1/x_s\;exp\;(\Delta_{ads}\overline{G}^0_\pm/RT) \gg 1$ Evident $q_1/z_-\,e_0$ reprezintă numărul $n_1$ de ioni din stratul adsorbit, iar $n_1/\Omega$ este acoperirea relativă $\theta_1$ cu aceşti ioni, adică:

$$\theta_1 \approx x^v\,exp\,(-\,\Delta_{ads}\,\overline{G}^0_-/RT), \tag{5.106}$$

ceea ce reprezintă o formă limită a izotermei lui L a n g m u i r, pentru acoperiri mici $(1 - \theta \approx 1)$, sau o formă bidimensională a legii lui H e n r y (concentraţia $\theta_1$ în faza superficială este proporţională cu fracţia molară $x_s$ din faza de volum, constituie o propoziţie echivalentă cu aceea care spune că solubilitatea gazului, exprimată prin fracţia molară, este proporţională cu presiunea parţială din faza gazoasă.

S t e r n exprimă capacitatea integrală $K$ a stratului dublu prin:

$$-q_M = K(\phi_M - \phi_2) = q_1 + q_2 \tag{5.107}$$

şi presupune că $\phi_2 \approx \phi_1$, astfel că valorile lui $\phi_1$ se pot calcula ca o funcţie de potenţialul $\phi_M$ al metalului pentru un $K$ cunoscut şi o concentraţie dată a soluţiei în absenţa adsorbţiei specifice. $K$ reprezintă capacitatea integrală a regiunii cuprinse între suprafaţa metalului şi planul care secţionează ionii adsorbiţi, prin centrele lor.

Cele două capacităţi, capacitatea diferenţială $C$ şi capacitatea integrală $K$ se definesc prin egalităţile:

$$C = \left(\frac{dq}{d\phi}\right)_{\mu, p, T} \tag{5.108}$$

şi

$$K = \frac{q}{\phi} \text{ sau } \frac{\Delta q}{\Delta \phi}. \tag{5.109}$$

Se vede că:

$$\phi K = \int_0^{\varphi} C\, d\,,\phi \tag{5.110}$$

unde $C$ poate fi funcţie de $\phi$. Sau întrucît

$$dq = K d\phi + \phi dK = C d\phi, \tag{5.111}$$

mai rezultă:

$$C = K + \phi \frac{dK}{d\phi}. \tag{5.112}$$

Presupunerea că $\phi_2 = \phi_1$ şi $\Delta_{ads}\overline{G}^0_+ = 0$ echivalează cu $q_1 = 0$ sau cu absenţa adsorbţiei specifice. S t e r n nu a putut face distincţie între $\phi_2$ şi $\phi_1$ pentru cazul adsorbţiei. Or, analize mai detailate ale deplasărilor potenţialului încărcării nule (*PIN*) pe Hg, în prezenţa anionilor adsorbiţi, demonstrează imposibilitatea identificării lui $\phi_2$ cu $\phi_1$. De aceea G r a h a m e distinge în dublul strat trei zone de căderi de potenţial (v. fig. 5.24):

*a*) metal/planul intern H e l m h o l t z ($\phi_2$);

*b*) plan intern/plan extern H e l m h o l t z ($\phi_1$) şi

*c*) de-a lungul zonei difuze ($\phi_S$).

Deşi mult perfecţionat faţă de cel elaborat de H e l m h o l t z, nici modelul lui S t e r n şi G r a h a m e nu explică efectele dipolilor de solvent adsorbiţi, care trebuie să contribuie cu o cantitate apreciabilă la căderea de potenţial în domeniul cuprins între suprafaţa metalului şi planul $\phi_2$.

În primele lucrări referitoare la stratul dublu, constanta dielectrică se considera avînd valoarea normală din volumul soluției. Totuși, la interfața metal-soluție, în imediata vecinătate a suprafeței metalice, cîmpul atinge valori apreciabile: $10^5 - 10^7$ V/cm, capabile să cauzeze o saturație dielectrică însemnată, sau efecte de orientare echivalente cu cele care apar în primul înveliș de hidratare al ionilor. Dar în afară de efectele cîmpului, orientarea specifică a moleculelor de solvent la interfață, determinată de interacțiunile chimice ce însoțesc adsorbția solventului, deosebit de puternică la metalele tranziționale, este responsabilă și de o depresiune a constantei dielectrice. Lucrările asupra efectelor de saturare a constantei dielectrice duc la concluzia generală că acestea sînt semnificative, fără a deveni importante, în zona difuză a stratului dublu și apreciabile în regiunea cîmpurilor intense din preajma suprafeței electrodului. Întrucît presiunea electrostatică $p_{\mathscr{E}}$, datorată cîmpului $\mathscr{E}$ este:

$$P_{\mathscr{E}} = \frac{\mathscr{E}^2}{8\pi}(D-1), \tag{5.113}$$

presiunile locale în stratul dublu pot atinge același ordin de mărime ca în preajma ionilor, adică aproximativ $5 \cdot 10^4$ atm. În ecuația (5.113) de mai sus constanta dielectrică $D$ este funcție de $P_{\mathscr{E}}$ și $\mathscr{E}$., ceea ce complică lucrurile.

Teoria stratului dublu, chiar și sub forma perfecționată de Stern și Grahame este ireconciliabilă cu unele rezultate experimentale. Astfel, capacitatea stratului dublu pe Hg la potențiale catodice apreciabile este independentă de dimensiunea cationilor pentru seria metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase; adsorbția specifică a anionilor nu este ușor explicabilă prin proprietățile lor; de exemplu intensitatea chemisorbției ionului halogenură $X^-$ variază invers cu puterea legăturii $X - Hg$; (explicația ar consta în variația hidratării ionilor $X^-$, cu atît mai exoenergetică cu cît ionul $X^-$ este mai mic); gradul de adsorbție al anionilor, care este funcție de sarcina superficială, prezintă o inflexiune la sarcini pozitive moderate; existența unui maximum de sarcină sau de potențial de partea pozitivă a sarcinii capacitive, neexplicat pînă astăzi în mod satisfăcător.

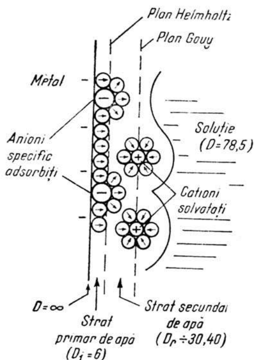



Fig. 5.26. Modelul stratului dublu după Devanathan, Bockris și Müller.

Ultimul model al distribuției ionilor și al moleculelor de solvent în stratul dublu, elaborat de Devanatham, Bockris și Müller în 1963 (fig. 5.26) încearcă să explice aceste nepotriviri. Conform lui, ca-

tionii adsorbiţi, împreună cu primul lor strat de hidratare se consideră rămaşi în afara stratului de dipoli de solvent adsorbiţi, puternic orientat. Anionii specific adsorbiţi sînt capabili să pătrundă în stratul primar de solvent al metalului. Teoria are marele merit de a scoate în evidenţă prezenţa moleculelor de solvent în stratul dublu, neglijată în celelalte teorii. Dipolii de solvent adsorbiţi au momentul orientat într-un sens sau celălalt adică polul negativ spre soluţie sau metal, în funcţie de sarcina sau potenţialul electrodului.

De asemenea, teoria explică dependenţa capacităţii catodice de dimensiunile cationilor. Pentru aceasta se presupune că la valoarea reciprocă a capacităţii integrale $K$, cele două regiuni ale stratului dublu avînd constantele dielectrice $D_j$ ($\approx 6$) şi $D_r$ ($\approx 30$, $40$) contribuie ca şi cînd ar fi legate în serie:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_j} + \frac{1}{K_r} = \frac{4\pi\delta_1}{D_j} + \frac{4\pi(\delta_2 - \delta_1)}{D_r}, \tag{5.114}$$

$\delta_1$ este grosimea stratului intern de molecule $H_2O$ orientate, iar $\delta_2$ distanţa mijlocie ce separă ionii adsorbiţi coulombian de suprafaţa metalului. Distanţele de la interfaţa metalică sînt greu de definit exact. În mod normal, o asemenea distanţă se referă la planul tangenţial al atomilor de metal avînd raze metalice normale. Dar, raza efectivă a metalului la interfaţă poate să nu fie aceeaşi cu razele metalice internucleare în volum, din cauza diverselor hibridări ale orbitelor, la suprafaţă.

Dacă $D_r/D_j \gg 1$, $K$ devine independent de $\delta_2$ şi deci de raza ionică, ceea ce explică independenţa capacităţii stratului Helmholtz de natura cationului. Capacitatea este determinată în principal de proprietăţile stratului intern de molecule $H_2O$ orientate.

### 5.2.5 DUBLUL STRAT ELECTRIC LA ALTE INTERFEŢE DECÎT Hg-SOLUŢIE APOASĂ

Cercetările asupra altor sisteme metal lichid/soluţie nu pot furniza în principiu fapte noi despre stratul difuz, faţă de cele obţinute la interfaţa Hg-soluţie apoasă; ele pot însă oferi unele informaţii noi despre stratul dublu compact.

Aşa, de exemplu, Ga este potrivit pentru studii de strat dublu, deoarece în stare lichidă el se comportă ca un electrod ideal polarizat. Interfaţa Ga-soluţie apoasă nu diferă mult de interfaţa Hg-soluţie apoasă, dar permite extinderea domeniului de potenţial explorabil cu 0,4 V spre valori mai negative decît la aceasta din urmă. Deplasarea se datorează diferenţei dintre entalpiile libere de ionizare ale celor două metale. Asemănarea dintre datele experimentale de capacitate pentru cele două metale, la potenţiale la care are loc o puternică adsorbţie specifică, constituie un argument în sprijinul afirmaţiei că legătura chimică nu este factorul principal în adsorbţia specifică la interfeţe electrizate. Alţi electrozi lichizi se pot prepara prin dizolvarea în mercur a unor amalgame, avînd diverse compoziţii. Structura stratului dublu difuz poate fi schimbată după dorinţă, prin modificarea compoziţiei amalgamului.

La electrozii solizi au fost urmăriţi aceiaşi parametri: tensiune interfacială, potenţialul încărcării nule, capacitatea stratului dublu, cantitatea de substanţă adsorbită specific; la mulţi dintre ei problema se complică din cauza adsorbţiei hidrogenului şi oxigenului. Faptul că hidrogenul se adsoarbe foarte greu, practic de loc pe suprafaţa mercurului, constituie o proprietate fericită a acestuia şi a permis îmbogăţirea cunoştinţelor noastre despre stratul dublu.

Metoda electrometrului capilar nu se poate aplica la măsurarea tensiunii interfaciale la metalele solide. La acestea se apelează la măsurătorile de unghi de racord la limita trifazică solid-lichid-gaz.

Valorile *PIN* diferă net la electrozii solizi (v .secţ. 5.3.5.1) din cauza afinităţii diferite pentru electroni; dacă fenomenul de adsorbţie specifică este absent, *PIN* variază liniar cu afinitatea pentru electron, deşi după Parsons şi Frumkin adsorbţia specifică ionică şi variaţii ale potenţialului de suprafaţă de la un metal la altul, fac incerte asemenea corelări.

Capacitatea stratului dublu a fost studiată la metale cum sînt: Pt, Ir, Rh, Pb, Cd, Tl, Zn, Ni, Cu, Ag şi Au.

O dificultate comună tuturor metalelor solide o constituie dependenţa impedanţei faradaice de frecvenţa experimentală a curentului; se disting două cazuri, după cum capacitatea ce se măsoară include sau nu componentul capacitiv al impedanţei faradaice pentru descărcarea ionului hidrogen sau pentru producerea oxigenului. Metalele caracterizate prin supratensiune mare la descărcarea hidrogenului, se pot studia fără interferenţa impedanţei faradaice; acesta este cazul Cd, Pb, Tl şi Zn. Dependenţa de frecvenţă a capacităţii la aceste metale este considerabil minimalizată în cazul suprafeţelor netede, obţinute de pildă prin topirea unor picături de metal în atmosferă inertă. Monocristalele pot prezenta de asemenea o dependenţă minimă de frecvenţă. O serie de autori au legat această dependenţă de existenţa microfisurilor de pe suprafaţa electrodului.

Cantitatea de ioni adsorbiţi specific dintr-un singur electrolit se poate determina din *PIN* şi din variaţia capacităţii cu potenţialul. Metoda este limitată la adsorbţia unei singure specii ionice adsorbite şi la electrodul ideal polarizat. Aceste restricţii impiedică aplicarea metodei la metale cum sînt Pt, pentru care există pericolul adsorbţiei simultane de cationi şi anioni şi complicarea prin adsorbţia hidrogenului sau oxigenului. S-au elaborat însă metode care să fie aplicabile şi acestor metale, bazate pe măsurători de capacitate, utilizarea de radioizotopi ş.a. Pe aceste căi s-au urmărit atît adsorbţia unor specii ionice cît şi cea a unor substanţe neîncărcate electric.

Studiul adsorbţiei pe Hg din amestecuri de solvenţi neapoşi este de interes limitat. Solvenţii neapoşi prezintă un interes pentru electrozii solizi, pe care adsorbţia hidrogenului interferează neplăcut în soluţii apoase. Teoria lui Gouy-Chapman este verificată în metanol pentru o serie de metale. Rezultatele obţinute în metanol sînt similare celor observate în soluţii apoase la temperaturi ridicate. Capacitatea stratului dublu este mai mică decît pentru apă iar curbele capacitate-potenţial (fig. 5.27) nu prezintă cocoaşa întîlnită la sisteme apoase; comportamentul acesta e comun şi altor solvenţi organici.

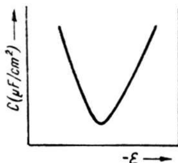



Fig. 5.27. Variaţia capacităţii cu potenţialul la interfaţa Hg-metanol.

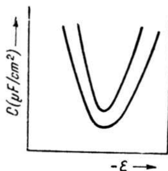



Fig. 5.28. Variaţia capacităţii cu potenţialul la interfaţa metal-sare topită.

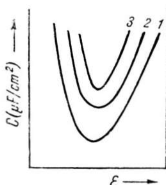



Fig. 5.29. Variaţia capacităţii stratului dublu cu natura anionului pentru sărurile de Na:

*1* — NaCl; *2* — NaBr; *3* — NaI.

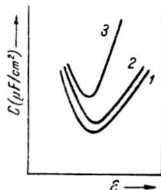



Fig. 5.30. Variaţia capacităţii stratului dublu cu natura anionului pentru sărurile de K:

*1* — KCl; 2—KI; *3*—NaCl + KCl (1 : 1)

Studiile asupra interfeţei metal-săruri topite sînt de dată relativ recentă. Dificultăţile tehnice în măsurătorile de electrocapilaritate şi capacitate a stratului dublu, au fost în mare parte depăşite. Capacitatea stratului dublu s-a măsurat pentru următoarele metale lichide: Al, Sb, Bi, Cd, Ga, In, Pb, Ag, Te, Tl, Sn. Curbele capacitate-potenţial (fig. 5.28) au alură simetrică în raport cu minimul, pentru majoritatea metalelor, iar integrarea acestora duce la rezultate ce sînt în bună concordanţă cu cele obţinute prin măsurarea directă a tensiunii interfaciale. Capacitatea depinde în mare măsură de natura anionului la sărurile de Li şi Na, (fig. 5.29) dar în mult mai mică măsură la sărurile de K şi Cs (fig. 5.30). Explicaţia ar consta în aceea că anionii de halogenură $X^-$ studiaţi sînt mult mai voluminoşi decît cationii $Li^+$ şi $Na^+$ şi deci repulsia lor mutuală trebuie să fie însemnată. În schimb, cationii $K^+$ şi $Cs^+$ au raze ionice mult mai apropiate de cele ale anionilor $X^-$, ceea ce duce la micşorarea repulsiei dintre anionii $X^-$ din molecule diferite. Diferenţa dintre grupul Li-Na şi K-Cs se remarcă şi în coeficientul de temperatură al capacităţii la minimul curbei capacitate-potenţial: 0,11 μF/cm² şi respectiv 0,033 μF/cm²

pentru fiecare grad centigrad. Aceste observaţii sînt deosebit de importante şi pot constitui puncte de plecare pentru interpretări cantitative viitoare.

### 5.2.6 FENOMENE ELECTROCINETICE.

La descrierea stratului dublu electric s-a considerat că faza de volum, care cuprinde zona difuză, este nemişcată în raport cu interfaţa metal (sau în general solid)-electrolit. Dacă între aceste faze se produce o mişcare, la interfaţă apar fenomene electrocinetice, cunoscute sub denumirile de electroosmoză, electroforeză, potenţial de curgere şi potenţial de sedimentare. Acestea au o deosebită importanţă în studiul sistemelor coloide (microeterogene), unde se şi tratează pe larg*. De aceea, aici ne vom limita doar la succinta lor caracterizare şi la relevarea unor aplicaţii mai importante.

Electroosmoza apare în urma deplasării fazei lichide în raport cu solidul, într-o capilară, într-un sistem de capilare sau într-un corp poros prin aplicarea unui cîmp electric exterior. Între debitul volumetric $V$ al lichidului şi potenţialul electrocinetic $\zeta$ există următoarea egalitate:

$$V = \frac{D \mathcal{E} \zeta}{4 \pi \eta}, \tag{5.115}$$

unde $\mathcal{E}$ este intensitatea cîmpului electric aplicat, $D$ – constanta dielectrică şi $\eta$ — coeficientul de vîscozitate al lichidului. Expresia poate servi la determinarea potenţialului electrocinetic.

Electroforeza constă în deplasarea suspensiilor, emulsiilor sau solurilor în mediul de dispersie, sub acţiunea unui cîmp electric. Fenomenul se explică prin decompensarea sarcinilor electrice din jurul particulei coloide în urma deplasării sarcinilor din zona difuză mobilă a stratului dublu electric spre unul din polii cîmpului electric aplicat şi este asemănător cu efectul electroforetic menţionat la teoria conductibilităţii soluţiilor de electroliţi a lui Debye-Hückel; în cazul dispersiilor coloide, însă, toate particulele au sarcini de acelaşi semn.

Viteza electroforetică absolută (mărime similară mobilităţii sau vitezei de migrare absolute a ionilor), $u$, nu depinde de sarcina particulei şi nici de dimensiunile ei:

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi \eta} \tag{5.116}$$

Ea este influenţată de tăria ionică a soluţiei şi de adsorbţia specifică a ionilor, prin intermediul potenţialului electrocinetic. Spre deosebire de ioni, $u$ îşi poate schimba semnul, o dată cu potenţialul zeta, prin adaos de substanţe ionice în soluţie sau modificarea concentraţiei.

Atunci cînd lichidul se presează printr-o capilară sau un corp poros, la capetele acestora se constată o diferenţă de potenţial ce poartă numele

---

* v. E. Chifu, *Chimie Coloidală*. E. D. P. Bucureşti, 1969.

de potențial de curgere. Fenomenul, invers electroasmozei, se datorează aglomerării sarcinilor din stratul difuz, antrenate cu lichidul care suferă presiunea. Potențialul de curgere $\varepsilon_c$ se exprimă prin egalitatea:

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta p \, D \, \zeta}{4\pi \, \eta \, \lambda} \tag{5.117}$$

unde: $\Delta p$ este diferența de presiune existentă la capetele capilarei (sau a corpului poros), iar $\lambda$ — conductivitatea soluției.

Cînd particulele solide dispersate într-un lichid se depun sub efectul cîmpului gravitațional sau centrifugal, se măsoară o diferență de potențial între două puncte aflate la înălțimi diferite în coloana de lichid. Diferența de potențial $\varepsilon_s$ se numește potențial de sedimentare, apare în urma unui fenomen invers electroforezei și este legat de potențialul electrocinetic prin egalitatea:

$$\varepsilon_s = \frac{D\zeta}{3\eta \, \lambda} r^3(d_1 - d_2) \, gc \tag{5.118}$$

unde $r$ este raza particulelor, avînd densitatea $d_1$; $g$ — accelerația gravitațională; $d_2$ — densitatea lichidului, iar $c$ — concentrația particulelor care sedimentează.

Fenomenele electrocinetice au interesante aplicații industriale. Una din acestea constă în purificarea caolinului în industria porțelanului sau a produselor farmaceutice. Pentru a-l debarasa de principalele impurități care-l însoțesc (cuarț, mică, fier, carbonați), caolinul brut este peptizat într-o soluție de silicat de sodiu, pentru a obține o suspensie coloidală ale cărei particule sînt încărcate negativ. Impuritățile grosiere precipită, dar caolinul este atît de fin divizat încît separarea lui prin filtrare sau centrifugare este imposibilă; aceasta reușește numai pe cale electroforetică. Particulele mici de caolin se îndreaptă spre polul pozitiv unde se descarcă parțial sau total și se depun formînd un strat compact, deshidratat prin electroosmoză. Printr-un dispozitiv adecvat caolinul purificat este apoi separat, iar lichidul reîntrodus în circuit pentru a peptiza o nouă cantitate de caolin; cîmpul este de 70—80 V/cm, iar densitatea de curent de cca 10 mA/cm$^2$.

Pe această cale se purifică și alți produși, cum ar fi argilele, oxidul de zirconiu, acidul silicic amorf, foarte utilizați în industria farmaceutică.

Menționăm că electroosmoza servește la presarea soluției de tananți prin porii pieilor supuse tăbăcirii.

Electroforeza se aplică la separarea cauciucului sau la fixarea lui pe metal. La fel se pot realiza și acoperirile cu grafit sau depunerea pe metale a unor vopsele (v. secț. 6.6.4).

Separarea electroforetică, a proteinelor în special pe hîrtie este exploatată atît în scopuri analitice cît și preparative; în analiză, ea oferă informații necesare pentru stabilirea sau precizarea diagnosticului.

## 5.3 ELECTROSORBŢIA

### 5.3.1 CARACTERISTICELE ELECTROSORBŢIEI

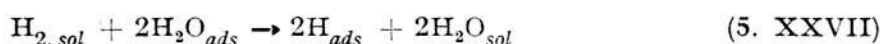
Adsorbţia la interfaţa electrod-electrolit se numeşte electrosorbţie. Termenul de electrosorbţie a fost introdus în 1966 de G i l e a d i. Pentru caracterizarea electrosorbţiei se va lua ca referinţă adsorbţia la interfaţa solid-gaz.

Cea mai importantă deosebire dintre adsorbţia din faza gazoasă şi adsorbţia din soluţie constă în aceea că suprafaţa substratului este liberă în primul caz şi solvatată în cel de-al doilea. Adsorbţia din faza gazoasă se poate reprezenta prin formarea unei legături cu unul sau mai multe centre de pe suprafaţă, însoţită eventual de disocierea moleculei care se adsoarbe:



$$H_{2,g} \rightarrow H_{2,\,ads} \rightarrow 2H_{ads} \qquad (5.\ XXVI)$$

Intermediarul $H_{2,\,ads}$ reprezintă o moleculă adsorbită fizic. În multe cazuri acesta este nestabil şi trece, pe seama unei energii de activare, în starea finală, disociată şi chemisorbită. Comparativ, adsorbţia hidrogenului dizolvat în apă, pe suprafaţa electrodului, se poate reprezenta prin:



$$H_{2,\,sol} + 2H_2O_{ads} \rightarrow 2H_{ads} + 2H_2O_{sol} \qquad (5.\ XXVII)$$

În paralel, poate avea loc şi adsorbţia fizică prin înlocuirea uneia sau a două molecule de apă, dar în cazul hidrogenului ea nu este energetic favorizată. Prin urmare, adsorbţia pe o suprafaţă solvatată este o reacţie de substituţie, iar entalpia liberă de adsorbţie standard $\Delta_{ads}G^{\circ}$ ce o însoţeşte, se obţine prin diferenţa dintre entalpiile libere de adsorbţie ale solvatului (care se adsoarbe) şi a solventului (care este deplasat). Corespunzător procesului (5.XXVII) avem deci:

$$\Delta_{ads}G^{\circ} = \left(2\mathring{\mu}_{H,\,ads} - \mathring{\mu}_{H_2,\,sol}\right) - 2\left(\mathring{\mu}_{H_2O,\,ads} - \mathring{\mu}_{H_2O,\,sol}\right) = \Delta_{ads}\mathring{G}_{H_2} - 2\Delta_{ads}\mathring{G}_{H_2O}\,. \qquad (5.119)$$

Deci, în condiţii egale, moleculele vor tinde să se adsoarbă astfel la suprafaţa electrodului încît să fie înlocuite cît mai puţine molecule de apă. Această tendinţă poate fi însă compensată de o mare energie de legătură cu suprafaţa, într-una din configuraţiile posibile.

Adsorbţia depinde, de asemenea, de solubilitatea adsorbantului; cu cît e mai mică solubilitatea, cu atît e mai mare adsorbabilitatea. Cercetări sistematice efectuate asupra unor clase de substanţe organice au relevat o legătură liniară între entalpia liberă de adsorbţie standard şi entalpia liberă de solvatare, în interiorul fiecărei serii omoloage. Din comparaţia adsorbţiei pe mercur a butanului şi a fenolului dizolvat în apă şi metanol, s-a observat o concentraţie superficială (şi deci un coeficient de adsorbţie) mai mare în cazul soluţiilor apoase (solvaţii aveau aceeaşi concentraţie molară de volum). Este mai mult ca probabil ca apa să fie mai puternic adsorbită pe suprafaţa mercurului decît metanolul, graţie dimensiunilor mai reduse şi momentului dipolar mai mare. Prin urmare, considerînd numai entalpia liberă de adsorbţie, ar trebui să fie favorizată adsorbţia

din metanol. Constatarea experimentală, în dezacord cu aceasta, nu poate avea la bază altă explicaţie decît solubilitatea mult mai mică a ambilor alcooli în apă. Pentru a evita efectul diferenţei de solubilitate, coeficientul de adsorbţie trebuie comparat la aceeaşi valoare a activităţii solvatului în soluţie, raportată la adsorbantul pur, avînd activitatea unitară.

O altă diferenţă importantă între cele două tipuri de adsorbţie constă în posibilitatea controlării electrosorbţiei prin diferenţa de potenţial de la interfaţa electrod-electrolit. În acest fel sistemul dobîndeşte un nou grad de libertate; constanta de echilibru a procesului de adsorbţie poate fi modificată la temperatură şi concentraţie de volum constante, iar adsorbţia se poate urmări prin măsurători electrice. Experimental, aceasta se poate evidenţia prin cunoscutele curbe clopot, care reflectă dependenţa de potenţial a gradului de acoperire. În soluţii minuţios purificate, este posibilă obţinerea de suprafeţe reproductibile, dacă potenţialul electrodului este bine stabilit sau variază după un ciclu programat.

Dependenţa adsorbţiei de potenţialul electrodului, explică şi denumirea de electrosorbţie.

Adsorbţia pe electrozi a unor specii ionice sau neutre (radicali) este nelipsită în procesele de electrod. Uneori în aceeaşi reacţie globală pot apărea mai multe specii adsorbite; astfel sînt de exemplu speciile OH, O sau $HO_2$, în reacţia de descărcare a oxigenului sau $NH_2$, NH şi N în reacţia de oxidare a amoniacului. Etapele de adsorbţie pot să preceadă procesul de transfer de sarcină, aşa cum se întîmplă de pildă la ionizarea hidrogenului, unde adsorbţia moleculelor de $H_2$ se soldează şi cu disocierea în atomi, sau pot să urmeze după etapa de transfer de sarcină, aşa cum se întîmplă la electrosinteza K o l b e cu radicalii $CH_3COO$ sau $CH_3$.

Concentraţia speciilor adsorbite la suprafaţa electrodului depinde de potenţial şi de vitezele etapelor producătoare şi consumatoare ale acestor specii.

### 5.3.2 ECUAŢII DE STARE ŞI IZOTERME DE ADSORBŢIE

Dintre toate variabilele intensive ale unui sistem cum sînt presiunea, temperatura, densitatea etc., numai cîteva sînt independente. Pentru o fază pură, fixînd valorile a două variabile intensive, se poate determina univoc starea sistemului. Orice ecuaţie care leagă între ele 3 variabile intensive, se numeşte ecuaţie de stare. De obicei ca variabile se aleg presiunea, temperatura şi volumul molar sau concentraţia molară, dar aceasta nu exclude alegerea unor variabile ca densitatea, indicele de refracţie, constanta dielectrică etc. Cea mai simplă ecuaţie de stare pentru o fază de volum este legea generală a gazelor:

$$pV = nRT, \tag{5.120}$$

a cărei corespondentă pentru gazul ideal bidimensional este:

$$\pi s = nRT, \tag{5.121}$$

unde $\pi$ este presiunea superficială, iar $s$ aria suprafeței. Presiunea superficială este legată de tensiunea superficială $\sigma$ prin ecuația:

$$\pi = -(\sigma - \sigma_{\Gamma=0}), \tag{5.122}$$

sau

$$d\pi = -d\sigma, \tag{5.122 a}$$

unde $\sigma_{\Gamma=0}$ este tensiunea superficială a stării de referință, aleasă pentru concentrația superficială $\Gamma$ nulă. Semnul contrar al celor două membre ale ecuațiilor (5.122) și (5.122 *a*) exprimă tendințele contrare la care este supusă aria suprafeței: presiunea superficială tinde s-o mărească, pe cînd tensiunea superficială s-o micșoreze. Travaliul reversibil cheltuit pentru mărirea ariei suprafeței la presiune constantă $\pi$ este:

$$W = \pi ds, \tag{5.123}$$

deoarece variația corespunzătoare de entalpie liberă este:

$$\Delta G = \sigma ds. \tag{5.124}$$

Cum prin definiție

$$\Delta G = -W, \tag{5.125}$$

rezultă că

$$\sigma ds = -\pi ds. \tag{5.126}$$

Ecuația de stare în două dimensiuni reprezintă o legătură între tensiunea superficială sau entalpia liberă superficială și concentrația superficială. De altă parte, izoterma de adsorbție este o relație între concentrația superficială și potențialul chimic sau electrochimic, exprimat în general ca o funcție de concentrația fazei de volum $c$ sau de potențialul $\varepsilon$ de la interfață:

$$\theta = Kf(c) \quad \text{sau} \quad \theta = K'f(\varepsilon) \tag{5.127}$$

Proprietățile interfeței pot fi descrise la fel de bine, fie de o ecuație de stare bidimensională adecvată, fie de o izotermă. Alegerea este în mare măsură o problemă convențională și depinde de obicei de datele obținute experimental. Astfel, de exemplu în adsorbția gazelor și asemănător în studiul adsorbției pe un electrod solid, concentrația superficială a gazului adsorbit se obține direct ca o funcție de concentrația de volum sau de presiune, iar adsorbția se poate exprima sub forma unei izoterme.

Transformarea ecuației de stare, conținînd $\sigma$ sau $\pi$ ca funcție de concentrația superficială $\Gamma$ $(= n/s)$, în izoterma corespunzătoare, unde $\Gamma$ apare ca o funcție de activitatea de volum $a$, este posibilă dacă se folosește izoterma lui Gibbs. În condiții de temperatură și presiune constante, aceasta se scrie sub forma:

$$d\sigma = -\Sigma\Gamma_i d\mu_i. \tag{5.128}$$

Să considerăm ecuaţia de stare a gazului bidimensional ideal:

$$\pi = \Gamma RT, \tag{5.129}$$

din care rezultă:

$$\frac{d\pi}{d\Gamma} = -\frac{d\sigma}{d\Gamma} = RT. \tag{5.130}$$

Pentru sistemul binar în care planul de referinţă ales ca $\Gamma_{solvat} = 0$ ecuaţia (5.48) se scrie sub forma:

$$-\frac{d\sigma}{d\mu} = \Gamma. \tag{5.131}$$

Din ecuaţiile (5.130) şi (5.131) se obţine:

$$\Gamma = K'a, \tag{5.132}$$

sau

$$\theta = Ka, \tag{5.133}$$

unde $\theta$ este acoperirea parţială (fracţia de acoperire) exprimată prin raportul $\Gamma/\Gamma_\infty$; $K'$ o constantă; $K = K'/\Gamma_\infty$, iar $\Gamma_\infty$ concentraţia superficială maximă sau de saturaţie.

Să considerăm acum adsorbţia în condiţii L a n g m u i r; pornind de la ecuaţia:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Ka \tag{5.134}$$

şi diferenţiind, se obţine:

$$d\ln a = d\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \frac{1}{\theta(1-\theta)}\,d\theta. \tag{5.135}$$

Ecuaţia (5.131) se mai poate scrie şi sub forma:

$$-\frac{d\sigma}{d\ln a} = RT\Gamma. \tag{5.131 a}$$

Prin combinarea ecuaţiilor (5.135) şi (5.134 *a*) se obţine:

$$-d\sigma = \Gamma_\infty RT(1-\theta)^{-1}d\theta. \tag{5.136}$$

Integrînd şi ţinînd seama de relaţia (5.122 *a*) avem:

$$\pi = -\left(\sigma - \sigma_{\theta=0}\right) = -RT\Gamma_\infty \ln(1-\theta). \tag{5.137}$$

Ultima egalitate este o ecuaţie de stare bidimensională, aplicabilă sistemelor care se supun izotermei lui L a n g m u i r.

În calculele de mai sus, am întrodus o aproximaţie, şi anume că mărimea $\Gamma$ folosită în ecuaţiile de stare ($= n/s$) şi în izoterme ($= \Gamma_\infty \theta$) reprezintă concentraţia superficială a substanţei adsorbite ; în ecuaţia lui Gibbs cu acelaşi simbol, se notează excesul superficial. Eroarea introdusă prin această aproximaţie este însă mică în toate cazurile practice.

### 5.3.2.1 Izoterma lui Langmuir

Izoterma de adsorbţie a lui Langmuir se poate considera azi ca o lege clasică a chimiei fizice. Ea se bucură de toate calităţile unei ecuaţii clasice şi anume : se bazează pe un model clar şi simplu, se poate deduce cu uşurinţă pe baza unor principii generale, este utilă şi azi, după mai bine de 50 de ani de la deducerea ei şi va fi folositoare mulţi ani de aici înainte, dar cu excepţia unei prime aproximaţii, ea este rar aplicabilă sistemelor reale. Aceasta, pentru că rareori se găsesc întrunite condiţiile pe care le reclamă, şi anume :

— imobilitatea adsorbatului, adică adsorbţia să se facă pe centre fixe ; condiţia e satisfăcută atunci cînd $RT < U$, unde $U$ reprezintă valoarea molară a energiei de activare a difuziei superficiale ;

— absenţa oricărei eterogenităţi pe suprafaţa adsorbantă şi deci excluderea interacţiunilor laterale, ceea ce presupune independenţa entalpiei şi a entalpiei libere de adsorbţie, de gradul de acoperire al suprafeţei ;

— menţinerea echilibrului dintre faza superficială şi cea de volum pînă la acoperirea completă a suprafeţei ($\theta = 1$) cu un strat monomolecular adsorbit.

Forma simplă a izotermei lui Langmuir exprimată prin ecuaţia (5.134) este valabilă pentru adsorbţia unor particule mici, fiecare ocupînd un singur centru pe suprafaţa adsorbantă. În cazul adsorbţiei disociative (de exemplu $H_2$ este în echilibru cu $2H_{ads}$) se utilizează o formă uşoară modificată a aceleaşi izoterme şi anume :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K^{1/2}p^{1/2}. \tag{5.134 a}$$

Dacă molecula se adsoarbe pe $n$ centre de pe suprafaţă, fără să se disocieze, se poate folosi forma aproximativă :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} = Kp. \tag{5.134 b}$$

Termenul $(1-\theta)^n$ din această ecuaţie provine din considerarea probabilităţii de a găsi $n$ centre adiacente pe suprafaţa vacantă. Dacă probabilitatea fiecărui centru de a fi vacant este $(1-\theta)$, iar centrele au o distribuţie dezordonată (la întîmplare), rezultă ecuaţia (5.134 $b$). Totuşi la adsorbţia moleculelor mari, centrele de pe suprafaţă nu sînt dezordonat ocupate, deoarece s-a presupus ocuparea lor în grupe de $n$ centre, avînd o configuraţie determinată, depinzînd de structura moleculei adsorbite. De aceea, ocuparea centrelor adiacente nu este indefinit independentă în aceste condiţii. Se poate ilustra aceasta, cu cel mai simplu caz,

cînd $n = 2$. Să presupunem o dispunere patrată a centrelor (fig. 5.31); centrul numerotat cu *1* poate fi ocupat în cele patru feluri echivalente: 1,2; 1,3; 1,4; 1,5. Probabilitatea ca de exemplu centrul *2* să fie liber (vacant) este $(1 - \theta)$. Dar dacă se știe că centrul 2 este neocupat, unul din cele 4 feluri echivalente de ocuparea centrului *1* este eliminat și probabilitatea de a-l găsi vacant este mai mare decît $(1 - \theta)$. Cu alte cuvinte, dacă centrele de pe suprafață sînt ocupate în grupuri de cîte două, centrele vacante vor tinde să apară și ele mai de grabă grupate decît dezordonat. Aceasta necesită corectarea ecuației (5.134 *b*); corecția pentru cazul $n = 2$ a fost prelucrată de Miller, în 1939.

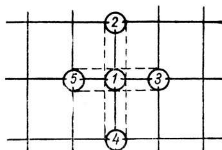
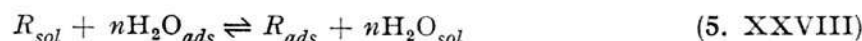


Fig. 5.31. Adsorbție pe $n$ centre adiacente.

Adsorbția de tip Langmuir din soluții a unor molecule organice pe suprafețe electrodice, a fost studiată de Bockris și Swinkles (1964). Considerînd adsorbția moleculei $R$ ca o reacție de substituție a $n$ molecule de $H_2O$ adsorbite:



$$R_{sol} + nH_2O_{ads} \rightleftharpoons R_{ads} + nH_2O_{sol} \tag{5. XXVIII}$$

constanta de echilibru, exprimată prin fracțiile molare se scrie:

$$K = \frac{x_{R,\,ads}\, x^n_{H_2O,\,sol}}{x^n_{H_2O,\,ads} x_{R,\,sol}}. \tag{5.138}$$

În soluție diluată

$$x_{H_2O,\,sol} \approx 1 \quad \text{și} \quad x_{R,\,sol} \approx \frac{c_R}{55,4}, \tag{5.139}$$

iar pe suprafață

$$x_{R,\,ads} = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{H_2O}}, \tag{5.140}$$

unde $\Gamma_R$ și $\Gamma_{H_2O}$ reprezintă concentrația superficială a speciilor luate în discuție. Folosind relațiile:

$$\Gamma_R = \theta\Gamma_{\infty,R} \qquad \text{și} \qquad \Gamma_{\infty,\,H_2O} = n\,\Gamma_{\infty,\,R} \tag{5.141}$$

se obține:

$$x_{R,ads} = \frac{\theta\Gamma_{\infty,R}}{\theta\Gamma_{\infty,R} + (1 - \theta)n\Gamma_{\infty,R}} = \frac{\theta}{\theta + (1 - \theta)n} \tag{5.142}$$

și

$$x_{H_2O,ads} = \frac{n(1 - \theta)}{\theta + n(1 - \theta)}. \tag{5.143}$$

Introducînd în (5.138) valorile fracţiiilor molare exprimate prin ecuaţiile (5.139) — (5.143) se obţine:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} \cdot \frac{[\theta + n(1-\theta)]^{n-1}}{n^n} = \frac{c_R}{55,4} K \qquad (5.144)$$

Să comparăm ecuaţiile (5.144) şi (5.144 *b*); după cum este de aşteptat, constanta de echilibru este modificată cu mărimea $n^n$, dependentă de numărul de molecule de apă substituite. Termenul $[\theta + n(1-\theta)]^{n-1}$, dependent de acoperire, nu este deosebit de important şi variaţia sa cu $\theta$ e mică în comparaţie cu variaţia termenului $(1-\theta)^n$, în special la acoperiri mari. Ecuaţiei (5.144) i se impun aceleaşi limitări ca şi ecuaţiei (5.134 *b*), provenite din gradul de ordonare (lipsă de dezordine) în ocuparea centrelor de pe suprafaţă în grupe de $n$, avînd o configuraţie determinată.

### 5.3.2.2 **Izoterma lui Temkin**

Acumularea de date experimentale, care demonstrează variaţia entalpiei şi a entalpiei libere de adsorbţie cu acoperirea, constituie dovezi ale eterogenităţii suprafeţelor şi ale unor efecte de interacţiune între particulele adsorbite, ignorate la deducerea izotermei lui Langmuir. Dacă se consideră că $\Delta_{ads} H$ sau $\Delta_{ads} G$ variază liniar cu acoperirea, se ajunge la o nouă izotermă, care reflectă realitatea într-o mai bună măsură. Variaţia liniară a entalpiei libere cu acoperirea se exprimă cu egalitatea:

$$\Delta_{ads,\,\theta} G = \Delta_{ads,\,0} G + r\theta, \qquad (5.145)$$

unde $\Delta_{ads,\,\theta} G$ şi $\Delta_{ads,\,0} G$ sînt entalpiile libere de adsorbţie corespunzătoare la acoperiri oarecare $\theta$ şi respectiv la acoperire nulă, iar $r$ aşa-numitul parametru Temkin, care se exprimă în unităţi $RT$ ($f = r/RT$) şi considerat independent de acoperire.

Izoterma lui Temkin se obţine pornind de la presupunerea că suprafaţa este alcătuită dintr-un mare număr de zone de mică suprafaţă, d$s$, izoterma lui Langmuir fiind aplicabilă pe fiecare în parte; dar fiecare element de suprafaţă se caracterizează printr-o entalpie liberă de adsorbţie, variabilă treptat de la un element d$s$ la altul. La expresia izotermei lui Temkin se obţine integrînd ecuaţia:

$$\mathrm{d}\theta = \frac{K(s)c}{1 + K(s)c}\,\mathrm{d}s, \qquad (5.146)$$

unde $K(s)$ este constanta de echilibru a procesului de adsorbţie de-a lungul întregii suprafeţe, pentru $s$ variind de la 0 la 1. Exprimînd pe $K(s)$ sub forma:

$$K(s) = K_0 exp(-rs/RT). \qquad (5.147)$$

T e m k i n obţine egalitatea:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln\left[\frac{1 + K_0c}{1 + K_0c\, exp(-f)}\right]. \tag{5.148}$$

Izoterma lui T e m k i n este mai bine cunoscută sub forma aproximativă:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln (K_0c), \tag{5.149}$$

aplicabilă concentraţiilor şi acoperirilor mijlocii. Ea se obţine din ecuaţia (5.148) atunci cînd $f$ ia valori foarte mari şi cînd sînt satisfăcute inegalităţile:

$$K_0c\,exp(-f) \ll 1 \tag{5.150}$$

şi

$$K_0c \gg 1. \tag{5.151}$$

În domeniul concentraţiilor foarte mici,

$$\theta = \frac{1}{f} \ln (1 + K_0c) = \frac{K_0c}{f} \tag{5.152}$$

iar în cel al concentraţiilor foarte mari, $\theta \rightarrow 1$.

### 5.3.2.3 Izoterma lui Frumkin

Pentru a lua în considerare interacţiunile la mare distanţă, care se manifestă între speciile adsorbite, F r u m k i n a sugerat modificarea ecuaţiei de stare (5.137) corespunzătoare izotermei lui L a n g m u i r, astfel încît să ia forma:

$$\pi = - RT\Gamma_\infty \left[\ln(1 - \theta) - \frac{f\theta^2}{2}\right]. \tag{5.153}$$

Izoterma care îi corespunde este de forma:

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) exp\,(f\theta) = Ka. \tag{5.154}$$

Aceasta este o izotermă generală valabilă, de la care se obţin, ca două cazuri speciale, izotermele lui L a n g m u i r şi cea logaritmică a lui T e m k i n.

Din relaţia (5.145) se poate obţine egalitatea:

$$K = K_0\, exp(-f\theta). \tag{5.147 a}$$

Introducînd această valoare a constantei de echilibru în izoterma lui L a n g m u i r, se obţine ecuaţia (5.154). Prin urmare, izoterma lui F r u m k i n se poate obţine direct, dacă se presupune că entalpia liberă de adsorbţie aparentă $\Delta_{ads,\,\theta}\, G$ variază liniar cu acoperirea. S-a calculat variaţia acoperirii parţiale $\theta$ cu potenţialul chimic din faza de volum a speciilor care se adsorb, din izoterma lui F r u m k i n ecuaţia (5.154), pentru diverse valori ale parametrului $f$ (fig. 5.32). Deoarece termenul $\theta/(1 - \theta)$ nu se

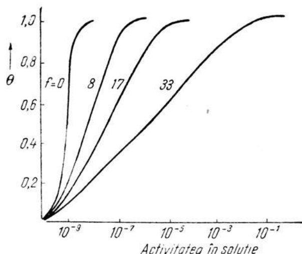



Fig. 5.32. Variația acoperirii cu activitatea, calculată din ecuația (5.154).

poate neglija în comparație cu *exp* ($f$ $\theta$), pentru orice valoare a lui $\theta$ (decît în cazul unor valori irațional de mari ale lui $f$), regiunea în care $\theta$ variază esențial liniar cu logaritmul lui $a$ este cuprins între 0,1 — 0,2 și 0,8 — 0,9 în funcție de valoarea lui $f$. Modificarea potențialului chimic corespunzătoare unei variații a lui $\theta$ de la 0,2 la 0,8 este caracteristică pentru valoarea numerică a lui $f$ și de aceea se poate folosi pentru măsurarea experimentală a acestuia.

În general $\Delta_{ads\,\theta}G$ are valori absolute din ce în ce mai mici, pe măsură ce $\theta$ crește. Un caz interesant ni-l oferă variația inversă, adică creșterea în valoare absolută a lui $\Delta_{ads,\,\theta}G$ cu acoperirea $\theta$. O asemenea comportare se poate datora unor forțe intense de atracție între speciile adsorbite, care sînt, foarte probabil, prezente în adsorbția competitivă. Substituind pe $-f$ cu $f$ în relația (5.154) se obține:

$$\frac{\theta}{1-\theta}\,exp(-f\theta) = Ka. \tag{5.155}$$

Să observăm că în membrul stîng, primul factor al produsului crește, cu $\theta$, pe cînd cel de al doilea scade. Diferențiind membrul stîng și egalînd cu 0, aflăm relația:

$$\theta = 0{,}5 \pm 0{,}5\left(1 - \frac{4}{f}\right)^{1/2} \tag{5.156}$$

Pentru valori $f > 4$ reprezentarea lui $\theta$ în funcție de ln $a$, prezintă un maxim și un minim la valori ale lui $\theta$ date de ecuația (5.156). Domeniul în care acoperirea scade cu creșterea potențialului chimic este nestabil și este irealizabil experimental. Astfel, pe măsură ce acoperirea atinge punctul unde $\theta = 0{,}5 - 0{,}5\left(1 - \frac{4}{f}\right)^{1/2}$, se va înregistra o creștere discontinuă spre valori apropiate de unitate, datorită unei mici creșteri a potențialului chimic. Dacă $a$ descrește treptat, schimbarea rapidă în acoperirea $\theta$ se va înregistra atunci cînd $\theta = 0{,}5 + 0{,}5\left(1 - \frac{4}{f}\right)^{1/2}$.

S-a menţionat că entalpia de adsorbţie diferă la adsorbţia din lichide în comparaţie cu adsorbţia din fază gazoasă, cu o valoare ce depinde de numărul moleculelor de solvent înlocuite pe suprafaţa adsorbantă şi de energia de interacţiune cu suprafaţa. Solventul poate avea un efect pronunţat asupra entropiei de adsorbţie. Astfel, de obicei entropia descreşte în timpul adsorbţiei din faza gazoasă, din cauza micşorării cu 2 — — 3 a numărului gradelor de libertate de translaţie. În timpul adsorbţiei din soluţie, liberîndu-se mai multe molecule de solvent pentru fiecare moleculă adsorbită, este de scontat o creştere de entropie, ceea ce s-a şi observat în mai multe sisteme.

Efectul solventului asupra vitezei cu care se modifică entalpia liberă aparentă de adsorbţie standard cu acoperirea constituie o problemă complexă şi depinde de mecanismul care cauzează variaţia lui $\Delta_{ads,\theta} G^\circ$ cu $\theta$ şi de tipul de legătură dintre moleculele de solvent şi suprafaţă. În general, solventul va acţiona nivelator şi va tinde să micşoreze variaţia lui $\Delta_{ads,\theta} G^\circ$ cu $\theta$. Pe o suprafaţă eterogenă, moleculele de solvent se pot adsorbi ireversibil pe centrele cele mai active, făcîndu-le pe acestea indisponibile pentru adsorbţie Centrele active pot avea energie de adsorbţie mare atît pentru solvat cît şi pentru solvent, în schimb centrele inactive au o energie de adsorbţie mică pentru ambele tipuri de molecule şi din această cauză, pe măsură ce $\theta$ creşte entalpia de adsorbţie tinde să devină din ce în ce mai puţin dependentă de natura centrului de adsorbţie.

La discuţia izotermelor de adsorbţie obişnuite acoperirea se consideră dependentă de activitatea de volum $a$ sau de potenţialul chimic $\mu$ al adsorbatului. În electrosorbţie, locul potenţialului chimic este preluat de potenţialul electrochimic $\overline{\mu}$.

### 5.3.3 ELECTROSORBŢIA SUBSTANŢELOR ORGANICE

Măsurătorile de adsorbţie a substanţelor organice pe electrozii metalici urmăresc obţinerea următoarelor informaţii:

— în ce condiţii de temperatură, presiune sau concentraţie şi pe ce metal are loc chemisorbţia compuşilor în discuţie;

— stoechiometria procesului de adsorbţie: este sau nu chemisorbţia disociativă sau asociativă; cîte centre sînt angajate la adsorbţia unei molecule; specia adsorbită se bucură sau nu de mobilitatea superficială; care este natura legăturii?

— energetica adsorbţiei; constanta de echilibru şi variaţia ei cu temperatura; entalpia liberă, entalpia şi entropia de adsorbţie precum şi variaţiile lor cu temperatura; energia de activare a adsorbţiei şi tăria legăturii dintre adsorbat şi substrat;

— izoterma de adsorbţie; dependenţa acoperirii de concentraţie, temperatură, potenţial, solvent şi $p$H;

— cinetica adsorbţiei; viteza adsorbţiei şi a desorbţiei.

Din păcate, în actualul stadiu, măsurătorile experimentale nu epuizează decît în mică măsură dezideratele de mai sus. Mai bine cunoscută este adsorbţia pe electrozi metalici lichizi, în special pe Hg, graţie proprietăţilor

deosebite ale acestuia. Trebuie menţionat faptul că şi la adsorbţia gazoasă informaţiile acumulate sînt, adeseori, departe de a fi complete.

Multe din metodele folosite în adsorbţia gazoasă nu se pot aplica în electrosorbţie, din cauza diferenţei fundamentale ce există între cele două feluri de adsorbţie. Electrosorbţia se poate studia prin una din următoarele metode: culometrică, măsurători de capacitate diferenţială a stratului dublu, cu trasori radioactivi, spectrofotometrică, elipsometrică. Au fost de asemenea încercate spectroscopia în *IR*, folosind reflexia internă şi rezonanţa electronică de spin, fără a se obţine însă succese prea mari. Deoarece fiecare metodă are limitări bine determinate, nu se poate preciza care din ele ar fi cea mai bună. De aceea, la studierea unui sistem dat, este indicată folosirea tuturor metodelor disponibile, pentru a se obţine informaţii complimentare.

O cerinţă esenţială în cercetarea adsorbţiei, nu întotdeauna îndeplinită, constă în realizarea unor condiţii care să permită reproductibilitatea atît a substratului cît şi a adsorbatului. De aceea aşa cum studierea gazelor a impus realizarea prealabilă a vacuumetrelor de ionizare Bayard-Alpert, tot aşa, măsurătorile de adsorbţie din soluţie pe electrozi solizi, necesită punerea la punct a unor metode de determinare sau de control a purităţii soluţiilor şi a curăţeniei electrozilor.

Literatura conţine încă foarte puţine date asupra energeticii de adsorbţie pe electrozi metalici solizi. Cele mai multe date se referă la adsorbţia pe Hg. Se constată că valorile entalpiilor la adsorbţia din soluţii sînt net mai pozitive decît cele corespunzătoare adsorbţiei de fază gazoasă (v. tabelul 5.7), ceea ce e de aşteptat pentru reacţiile de substituţie.

Din analiza datelor cuprinse în tabele 5.8 — 5.10 rezultă că în majoritatea cazurilor, diferenţa dinte entalpiile libere electrochimice de adsorbţie standard $\Delta_\theta \overline{G}^\circ$ sînt în general mai mici decît 5 kcal/mol şi rareori înregistrează valori cuprinse între 5 şi 10 kcal/mol.

Entalpia liberă electrochimică de adsorbţie standard netă a fost definită prin relaţia

$$\Delta_{\theta,\, netă}\overline{G}_0 = \left(\overline{\mu}_A^{0,\, ads} - \overline{\mu}_A^{0,\, sol}\right) - n\left(\overline{\mu}_{H_2O}^{0,\, ads} - \overline{\mu}_{H_2O}^{0,\, sol}\right), \qquad (5.157)$$

*Tabelul 5.7*

**Entalpii de adsorbţie (kcal/mol)**

| Adsorbant | Adsorbţie din fază gazoasă | | | Electrosorbţie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | CO | $C_2H_4$ | $H_2$ | $C_2H_4$ | $C_6H_6$ |
| W | −45 | −82 | −102 | | | |
| Ni | −30 | −42 | −58 | | | |
| Fe | −32 | −46 | −68 | | | |
| Rh | −28 | | −50 | −18,5 | | |
| Pd | −26 | | | | | |
| Pt | | | | −18,5 | 0 | +10 |
| Cu | | −9 | −19 | | | |
| Au | | −9 | −21 | | | |

*Tabelul 5.8*

**Entalpia liberă de adsorbție netă pe Hg (kcal/mol)**
**(HCl 0,1 *N*; θ = 0,25; Potențialul maxim electrocapilar**

| Grupa funcțională grefată pe: | $n$-$C_4H_9$ | $-C_6H_5$ | $-C_{10}H_7$ |
|---|---|---|---|
| OH | 3,7 | 5,6 | 8,8 |
| CHO | 6,5 | 6,6 | 9,0 |
| COOH | 4,5 | 6,7 | 8,6 |
| CN | 4,5 | 6,0 | |
| $NH_3^+$ | 2,9 | 3,9 | 7,3 |
| SH | 4,9 | 7,5 | |
| $SO_3^-$ | 2,6 | 3,8 | 7–7,5 |
| CO | ~8 | | |

*Tabelul 5.9*

**Entalpia liberă electrochimică de adsorbție a unor baze organice, pe Hg (kcal/mol) (ε = −600mV/*ECS*; 26 °C)**

| Adsorbatul | HCl 1*N* | | KCl 1*N* | |
|---|---|---|---|---|
| | θ = 0,5 | θ = 0,25 | θ = 0,5 | θ = 0,25 |
| Piridină | 2,5 | 4,8 | 3,3 | |
| 2-$NH_2$-piridină | 4,5 | 5,3 | 4,0 | |
| 2-Cl-piridină | 3,5 | 5,6 | 5,3 | 5,9 |
| 1,2,3,6-tetrahidropiridină | 3,7 | 4,6 | 4,5 | |
| Piperidină | 3,6 | 4,3 | 4,6 | |
| Anilină | 4,1 | | 4,5 | |

*Tabelul 5.10*

**Entalpia liberă electrochimică de adsorbție la potențialul adsorbției maxime, pe electrozi solizi (kcal/mol).**

| Electrodul | Adsorbatul | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *A* | *B* | *C* | *D* | *E* |
| Ni | 6,0 | 6,8 | | | |
| Fe | 7,0 | 6,6 | | | |
| Cu | 7,0 | 7,3 | | | |
| Pd | | 6,2 | | | |
| Pt | 8,4 | 7,4 | 5,6 | 5,7–8,7 | |
| Au | 0,7* | | | 6,1 | <5,8 |

*A*: naftalen în $NaClO_4$ 1 *N*
*B*: *n* decilamină în $NaClO_4$ 0,9 *N*; NaOH 0,1 *N*
*C*: etilenă în $H_2SO_4$ 1 *N*
*D*: benzen în $H_2SO_4$ 1 *N*
*E*: ciclohexan în $H_2SO_4$ 1*N*
* $H_2SO_4$ 1 *N*

unde $\bar{\mu}_A^{\circ, ads}$ şi $\bar{\mu}_{H_2O}^{\circ, ads}$ sînt potenţialele electrochimice standard ale adsorbatului şi ale apei în stare adsorbită, referitoare la fracţia molară unitară pe suprafaţa metalului; $\bar{\mu}_A^{\circ, sol}$ şi $\bar{\mu}_{H_2O}^{\circ, sol}$ potenţialele electrochimice standard ale absorbatului şi apei în soluţie, atunci cînd fracţiile lor molare sînt unitare în soluţie, iar $n$ numărul de molecule de apă substituite.

Datele tabelului 5.9. s-au obţinut din izoterma de adsorbţie de tip Langmuir:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{c_A}{55,5} exp(-\Delta_\theta \bar{G}^0/RT). \tag{5.158}$$

Efectul nivelator ce se constată în legătură cu energetica electrosorbţiei constituie o dovadă a influenţei puternice pe care o exercită solventul la fixarea adsorbatului din soluţie. În acest sens electrosorbţia este mult mai asemănătoare cu adsorbţia gazoasă competitivă, în prezenţa vaporilor de apă.

Din cercetarea unui mare număr de date referitoare la adsorbţia organică pe electrodul de Hg, se pot desprinde următoarele concluzii:

— maximul de adsorbţie e în general uşor negativ faţă de *PIN* la molecule alifatice şi deplasat spre valori pozitive pentru cele aromatice. *PIN* e deplasat spre valori pozitive prin adsorbţia de compuşi alifatici şi spre valori negative la adsorbţia substanţelor aromatice. Deplasarea *PIN* se datorează substituirii moleculelor organice cu dipolii apei;

— adsorbţia moleculelor neutre este puternic micşorată de adsorbţia competitivă a anionilor; aceştia însă pot favoriza adsorbţia cationilor organici, prin diminuarea forţelor repulsive de pe suprafaţa adsorbtivă.

În general, moleculele alifatice sînt orientate perpendicular (în picioare), în timp ce moleculele aromatice sînt fixate culcat pe suprafaţa electrodului metalic;

— entalpia liberă de adsorbţie tinde spre valori mai negative cu acoperirea, pe suprafeţe încărcate negativ şi devine mai pozitivă cu acoperirea, pe suprafeţe electrodice avînd sarcina netă pozitivă.

O comparare a curbelor de capacitate diferenţială-potenţial în prezenţa sarcinilor organice arată, în prima aproximaţie, o asemănare între cele obţinute pe metale solide şi pe Hg.

Unele corelări utile se pot face între stabilitatea compuşilor organometalici ai metalelor tranziţionale şi proprietăţile adsorbtive şi catalitice în fază gazoasă ale acestora. Astfel, complecşii $\pi$ cu olefinele s-au obţinut cu toate metalele grupei a VIII, dar tăria legăturii metal — olefină depinde în mare măsură de alţi liganzi prezenţi în complex. Toate metalele acestea adsorb olefine şi manifestă activitate catalitică în hidrogenarea lor. Din păcate asemenea corelări nu se pot extinde şi la electrosorbţie. Foarte interesantă ar fi compararea unor regularităţi sau tendinţe observate la adsorbţia în fază gazoasă, obţinute în prezenţa vaporilor de apă, adică în condiţii de adsorbţie competitivă, care să se aplice şi la electrosorbţie. Dar, deocamdată asemenea date nu ne stau la dispoziţie

## 5.3.4 CARACTERISTICILE ELECTROSORBTIVE ALE UNOR COMPUŞI (OXID DE CARBON, ACID FORMIC, ALCOOLI ŞI HIDROCARBURI)

Oxidul de carbon se adsoarbe pe electrodul de platină din soluţii apoase, pînă la acoperire totală, între 0,4 şi 0,9 V/*EHN*; acoperirea scade brusc la 0, la aproximativ 0,91 V. Tăria legăturii Pt—CO se poate demonstra prin aceea că moleculele de CO rămîn adsorbite în stratul monomolecular complet, chiar şi după îndepărtarea CO din soluţie şi că ele nu pot fi deplasate de molecule $H_2$ nici la potenţiale negative.

Adsorbţia acidului formic pe electrodul de Pt s-a studiat culometric. Curbele acoperire-potenţial sînt reprezentate în figura 5.33. Viteza de adsorbţie este relativ mică, atingerea acoperirii de echilibru necesitînd aproximativ 150 s. Adsorbţia acidului formic este descrisă de o izotermă Langmuir, iar cercetările asupra mecanismului oxidării lui anodice indică prezenţa unei adsorbţii disociative pe suprafaţa electrodului.

În figura 5.34, este redată variaţia acoperirii cu metanol în funcţie de potenţialul unui electrod de platină; curbele s-au obţinut prin măsurători culometrice. S-ar părea că adsorbţia e de tip Temkin, potenţialul la care $\theta$ începe să descrească marcînd formarea oxidului de carbon. Din analiza gazelor degajate atunci cînd un electrod de platină platinată se introduce într-o soluţie de alcooli, se conchide posibilitatea unor reacţii de dehidrogenare, hidrogenare şi autohidrogenare. Cînd electrodul de platină este saturat cu hidrogen, în gaz predomină hidrocarbura avînd acelaşi număr de atomi de C cu ai alcoolului original.

Electrosorbţia unor hidrocarburi ca etilena, benzenul şi propanul pe electrodul de platină, a fost urmărită prin metode electrice sau cu trasori radioactivi. În ceea ce priveşte etilena, s-a observat o adsorbţie de tip Langmuir, viteza de adsorbţie a etilenei fiind controlată de difuzia spre suprafaţa de platină; adsorbţia s-a dedus că este asociativă.

Comparînd acoperirile diverselor hidrocarburi pe electrod de negru de platină, acestea se pot grupa în următoarele categorii:

- adsorbţie caracterizată prin $\theta < 0{,}1$ (metanul);
- adsorbţie caracterizată prin $0{,}2 < \theta < 0{,}3$ (etan, propan);
- adsorbţie caracterizată prin $0{,}7 < \theta < 0{,}8$ (hidrocarburi nesaturate).

Din studii galvanostatice ale adsorbţiei propanului pe Pt rezultă că la 0,2 V/EHN fiecare moleculă de $C_3H_8$ este legată de un atom superficial de Pt, dar de la 0,3 — 0,5 V/EHN, aceeaşi moleculă angajează în adsorbţie 3 centre superficiale. Adsorbţia propanului, ca şi a butanului de altfel, pe suprafaţa platinei, este disociativă.

Adsorbţia $C_6H_6$ s-a găsit în bună concordanţă cu izoterma lui Temkin. Se pare că prin fixarea adsorbtivă, caracterul aromatic al $C_6H_6$ se pierde şi că o moleculă este capabilă să substituie 9 molecule de $H_2O$. Cercetări cu radioizotopi, efectuate la electrosorbţia unor hidrocarburi aromatice la interfaţa Au/electrolit, conduc la concluzia unei orientări planare a acestora, ceea ce sugerează formarea unor legături $\pi$ între substrat şi moleculele adsorbite.

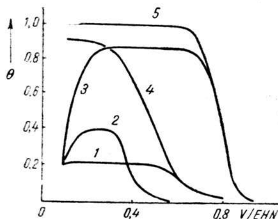



Fig. 5.33. Adsorbţia acidului formic de diverse concentraţii pe electrodul de platină.

*1* — 30°C, $10^{-4}M$; *2* — 90°C; 1 *M*; *3* — 25°C, 1*M*; *4* — 40°C, 1*M*; *5* — 30°C, 1*M*.

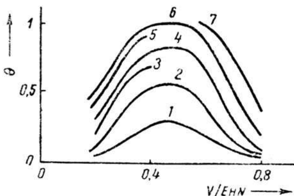



Fig. 5.34. Adsorbţia metanolului pe electrod de platină la diverse concentraţii:

*1* — $10^{-3}M$; *2* — $10^{-2}M$; *3* — $5 \cdot 10^{-2}M$; *4* — $10^{-1}M$, *5* — $5 \cdot 10^{-1}M$; *6* — 1*M*; *7* — 5*M*.

Metoda electrocapilară şi metoda de determinare a capacităţii stratului dublu, menţionate la această secţiune sînt specifice fenomenului de electrosorbţie. Celelalte, cum ar fi metoda galvanostatică, metoda potenţiostatică, metode optice etc., pot servi în acelaşi timp şi la elucidarea cineticii de electrod în ansamblul ei, dînd informaţii nu numai despre adsorbţie ci şi despre celelalte etape care apar în reacţiile de electrod, cum ar fi reacţii chimice şi transferul de sarcină. De aceea ele vor fi menţionate la secţiunea consacrată tehnicii de cercetare a reacţiilor de electrod.

### 5.3.5.1 Metoda electrocapilară. Potenţialul încărcării nule

Metoda electrocapilară se bazează pe măsurarea variaţiilor de tensiune superficială în funcţie de potenţial şi concentraţie, la un metal lichid (Hg, amalgame, Ga) şi constituie metoda cea mai bine fundamentată din punct de vedere termodinamic şi cea mai completă pentru studiul electrosorbţiei pe suprafeţe electrodice. Se poate aplica atît pentru adsorbţia electroliţilor, cît şi a moleculelor neutre.

Tensiunea superficială se măsoară fie cu electrometrul capilar al lui Lippmann, fie prin cîntărirea picăturilor care cad dintr-o capilară de Hg. Cea dintîi este mult mai satisfăcătoare, în special pentru studiul proceselor de adsorbţie în care echilibrul se stabileşte rapid; apoi trebuie să se menţioneze, în privinţa ultimei că relaţia teoretică dintre masa picăturii şi tensiunea superficială nu este bine stabilită.

Formulări mai vechi, considerau echilibrul dintre electrodul de Hg metalic şi ionii $Hg^+$ din soluţie. Deşi în mod formal relaţia corectă dintre tensiunea superficială $\sigma$, potenţial, sarcina superficială şi concentraţia soluţiei se poate obţine pe baza acestei presupuneri, azi se ştie că pentru măsurători electrocapilare condiţiile optime se realizează atunci cînd se evită descărcarea ionilor. Electrodul este complet polarizat, în sensul că pe metal există un exces de sarcină electrică şi corespunzător în soluţie se formează o sarcină superficială şi de volum, iar la interfaţă nu are loc nici un proces de transfer de sarcină. În aceste condiţii, interfaţa se comportă ca un condensator ideal, iar metalul se poate asimila cu un electrod ideal poarizat.

Să introducem într-un montaj potenţiometric interfaţa mercur (fază $\alpha$)-electrolit (fază $\beta$) şi să presupunem că ea satisface condiţiilor de electrod ideal polarizat. Grahame şi Whitney au arătat că izoterma de adsorbţie a lui Gibbs se poate aplica electrodului ideal polarizat.

Dacă se notează cu $\Gamma_i$ excesul superficial relativ al speciei $i$, neîncărcate (moleculă neutră), izoterma lui Gibbs are forma:

$$d\sigma = -\Sigma\Gamma_i \, d\mu_i. \ (p, \ T = constante) \tag{5.128}$$

Extinderea ei la adsorbţia electrochimică a unor specii ionice se face prin substituirea potenţialului chimic $\mu_i$ cu cel electrochimic $\overline{\mu}_i$. Deci:

$$d\sigma = -\Sigma\Gamma_i^{\alpha} d\overline{\mu}_i^{\alpha} - \Sigma\Gamma_i^{\beta} d\overline{\mu}_i^{\beta}, \tag{5.159}$$

pentru componenţii de specia $i$ din ambele faze. Ţinînd seama de forma generală a potenţialului electrochimic, mai avem:

$$d\sigma = -\Sigma\Gamma_i^\alpha d\mu_i^\alpha - \Sigma\Gamma_i^\beta d\mu_i^\beta - z_i \mathcal{F} \Gamma_i^\alpha d\phi_\alpha - z_i \mathcal{F} \Gamma_i^\beta d\phi_\beta, \tag{5.160}$$

$\Gamma_i$ este coeficient de adsorbţie şi exprimă diferenţa dintre cantitatea de substanţă $i$ pe $cm^2$ de interfaţă în prezenţa adsorbţiei şi cantitatea care ar fi prezentă atunci cînd compoziţia ar fi omogenă pînă la suprafaţa metalului; produsele $z_i\mathcal{F}\Gamma_i$ din cele două faze, reprezintă sarcinile în faza $\alpha$ sau $\beta$ (electroni în metal şi ioni $Hg^+$ în faza soluţie).
Deci:

$$q_i^\alpha = z_i \mathcal{F} \Gamma_i^\alpha, \tag{5.161}$$

$$q_i^\beta = z_i \mathcal{F} \Gamma_i^\beta. \tag{5.162}$$

Pentru a satisface electroneutralitatea suprafeţei,

$$q_i^\alpha = q_i^\beta. \tag{5.163}$$

Aşadar,

$$d\sigma = -\Sigma\Gamma_i^\alpha d\mu_i^\alpha - \Sigma\Gamma_i^\beta d\mu_i^\beta - q_i^\alpha d(\phi^\alpha - \phi^\beta). \tag{5.164}$$

Deoarece faza $\alpha$ este Hg pur, $d\mu_i^\alpha = 0$ pentru speciile Hg; de asemenea, la compoziţie constantă a soluţiei

$$\Sigma\Gamma_i^\beta d\mu_i^\beta = 0. \tag{5.165}$$

Şi mai notăm

$$d(\phi^\alpha - \phi^\beta) = d(\Delta_{\beta,\alpha}\phi). \tag{5.166}$$

Compararea relaţiilor (5.164), (5.165) şi (5.166) duce la:

$$d\sigma = -q_{i,\alpha} d(\Delta_{\beta,\alpha}\phi), \tag{5.167}$$

sau:

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_{\mu_i,\ \beta,\ T,\ p} = q_{i,\alpha} = q_M, \tag{5.168}$$

unde $\partial\varepsilon$ reprezintă variaţia de potenţial măsurată la potenţiometru, ea este egală cu $d(\Delta_{\beta\alpha}\phi)$ deoarece în condiţiile experienţei căderile de potenţial de la toate celelalte interfeţe ale circuitului potenţiometric sînt constante. Singura specie încărcată care poate varia în Hg metalic, la compoziţie chimică constantă, o constituie electronii ($q_M$ este excesul de sarcină de pe electrodul metalic). Egalitatea (5.88) este cunoscută sub numele de ecuaţia lui Lippmann.

În mod analog, pentru compoziţie variabilă a fazei $\beta$,

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_i^\beta}\right)_{\Delta\beta,\ \alpha,\ \phi\ T,\ p,\ \mu_i^\alpha,\ \mu_{j\neq i,\ \beta\Gamma}^\beta} = -\Gamma_i^\beta. \tag{5.169}$$

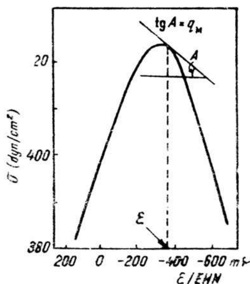



Fig. 5.35. Curbă electrocapilară. Densitatea de sarcină $q_M$ la un potențial ε este măsurată de tangenta la curbă la acel potențial.

Ecuația (5.169) dă excesul de component oarecare $i$ din faza β, atunci cînd diferența de potențial ($\phi^\alpha - \phi^\beta$), $T,p$ și potențial chimic rămîn constante pentru toate speciile $j \neq i$ din faza β. Experimental, constanța potențialelor chimice reprezintă numai o aproximație, avînd în vedere că ecuația G i b b s - D u h e m reclamă schimbări reciproce și în potențialele chimice ale altor substanțe, atunci cînd unul din ele se modifică. Cel puțin, în soluții diluate, mai des studiate, $\mu_{H_2O}$ se poate considera în general constant, chiar și la modificări apreciabile de potențial chimic al solvaților.

Ecuațiile (5.168) și (5.169) permit determinarea excesului de sarcină superficială de pe metal, în funcție de potențial și respectiv cantitatea de adsorbat $\Gamma_{i,\beta}$, în funcție de potențial și concentrația soluției.

Figura 5.35 arată modul în care variază σ în funcție de potențialul de la interfața Hg/soluție 1*N* HCl, raportat la electrodul de hidrogen normal (*EHN*).

Prin derivarea ecuației (5.168) în raport cu potențialul de electrod ε, se obține tocmai capacitatea diferențială $C$ :

$$C = -\left(\frac{\partial q_M}{\partial \varepsilon}\right)_{\mu_i^\beta T,p} = -\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\mu_i^\beta T,p}. \qquad (5.170)$$

În practică însă, aplicarea ecuației (5.170) nu duce la rezultate prea precise.

Integrînd ecuația lui L i p p m a n n și substituind $q_M = K\varepsilon$, unde $K$ este capacitatea integrală a stratului dublu, obținem :

$$\sigma = -1/2\, K\varepsilon^2 + I, \qquad (5.171)$$

unde $I$ este constanta de integrare și este egală cu valoarea maximă a tensiunii superficiale atunci cînd ε, căderea de potențial metal-soluție, este nulă. Cînd curba corespunzătoare acestei ecuații a atins valoarea maximă, derivata (5.168) este nulă și $q_M = 0$. Condiția definește așa-numitul maxim electrocapilar, iar potențialul la care se obține, se numește potențial al încărcării nule (*PIN*).

Ecuația (5.169) este scrisă sub forma generală, dar este posiblă derivarea atît pentru anioni cît și pentru cationi. Astfel, pentru o sare de forma $M_{\nu+}^{z+} A_{\nu-}^{z-}$ avem :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}\right)_{\varepsilon-,\,T,p} = -\frac{\Gamma^+}{\nu^+}, \quad \text{(pentru cationi)} \qquad (5.172)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}\right)_{\varepsilon+,\,T,p} = -\frac{\Gamma^-}{\nu^-}. \quad \text{(pentru anioni)} \qquad (5.173)$$

Existența unui potențial caracteristic la care excesul de sarcină la suprafața electrodului metalic este nul, decurge din ecuația lui L i p p m a n n. În termeni de tensiune superficială, el reprezintă potențialul la care tensiunea superficială este maximă. În termeni de capacitate, el reprezintă potențialul capacității minime, în soluție diluată de ioni nechemisorbiți, unde sarcina în stratul difuz este nulă. În prezență de ioni specific adsorbiți, sarcina din stratul difuz este egală și opusă celei din stratul intern.

Importanța acestui parametru electrochimic, caracteristic metalului dat, a fost sesizată întîi de F r u m k i n. Evident, condiția $q_M = 0$ (la *PIN*) nu implică anularea diferenței de potențial metal-soluție. De cele mai multe ori valoarea finită a diferenței de potențial metal/soluție la *PIN* se explică prin existența potențialului de suprafață al metalului, cuprins între limitele de 0,5 și 1 V, cauzat de orientarea dipolilor de solvent la interfața metal-soluție și de efectele mutuale asociate cu interacțiunea dintre dipolii de solvent și electroni.

*PIN* este variabil la un metal dat cu natura ionilor prezenți în soluție și care suferă adsorbție specifică (v. tab. 5.11). Între *PIN* și travaliul de extracție electronică există o relație liniară. Pe metalele solide policristaline, valoarea măsurată este o medie caracteristică distribuției fețelor de cristal expuse. Variația *PIN* în funcție de fața cristalului constituie o importantă sursă de eterogenitate pentru constantele de viteză ale proceselor electrochimice la suprafața metalelor solide. Analog, adsorbția ionilor și a moleculelor la metalul policristalin, va fi determinată, la o valoare dată a potențialului de electrod, de semnul și mărimea potențialelor locale metal-soluție, care va înregistra modificări dacă *PIN* depinde de fața cristalină expusă. De aceea adsorbția speciilor din soluție va fi eterogenă de-a lungul suprafeței metalului policristalin. Obișnuit, *PIN* depinde de adsorbția ionilor specific adsorbiți și a dipolilor orientați și, de aceea, este caracteristic nu numai pentru metal, ci și pentru speciile adsorbite din soluție, temperatura, compoziția și uneori *p*H-ul soluției.

Mult studiată a fost adsorbția specifică a ionilor, în special a anionilor, la suprafața mercurului. Figura 5.36 arată variația tipică a tensiunii interfaciale în funcție de adsorbția anionilor. Maximul curbei, care corespunde la *PIN* este deplasat spre valori negative. Situația este inversă la adsorbția specifică a cationilor, care deplasează *PIN* în sens anodic (fig. 5.37).

Adsorbția ionică la suprafața electrozilor solizi nu a fost măsurată cu aceeași precizie ca la suprafața mercurului. Calitativ, se consideră prezente aceleași efecte.

Tabelul 5.12 conține valori ale *PIN* observate la suprafața mercurului în contact cu diverse soluții.

La adsorbția organică se constată deplasări ale *PIN* în ambele sensuri, în funcție de natura compușilor organici. Aceștia din urmă, substituind molecule de apă de la interfață, cauzează modificarea dipolului rezultant al solventului și a constantei dielectrice la interfață. Dacă molecula organică nu are dipolmoment permanent în stare adsorbită sau dacă grupa funcțională în care este centrat dipolmomentul este îndreptată spre volumul soluției, așa cum se întîmplă de exemplu la adsorbția butanolului, deplasarea *PIN* e relativ mică. O puternică interacțiune datorată unor legături $\pi$ sau existența unor dipoli permanenți în interiorul stratului dublu, sînt

*Tabelul 5.11*

**Potențialul încărcării nule (*PIN*) la unele metale solide, raportate la *EHN*.**

| Metalul Faza lichidă | *PIN*(V/*EHN*) | Metalul Faza lichidă | *PIN*(V/*EHN*) |
|---|---|---|---|
| Ag KCl 0,1 *M* (*p*H=7) | −0,80 ± 0,05 | Ni HCl 0,001 *M* | −0,06 |
| Ag $KNO_3$ 0,1 *M* | +0,050 | Ni 2-butanol | −0,105 |
| Ag $AgNO_3$ sol. dil. | +0,47 | Ni izopropanol | −0,100 |
| Al 2-butanol | −0,810 | Pb $Na_2SO_4$ 1 *N* | −0,59 |
| Al KCl 0,01 *m* | −0,523±0,005 | Pb NaCl 1 *M* | −0,63 |
| Al izopropanol | −0,770 | Pb NaOH 1 *M* | −0,58 |
| Au KCl 0,1 M(*p*H = 7) | −0,09±0,05 | Pb $H_2SO_4$ 0,001 *N* | +0,21±0,01 |
| Au diverși electroliți | +0,05 | Pt $HClO_4$ + $NaClO_4$ | +0,1 |
| C NaCl 0,5 *M* | +0,25 | Pt KCl 0,1 M(*p*H=12) | −0,4±0,05 |
| Cd KCl 0,005 *M* | −0,89 | Pt $H_2SO_4$ 0,001 și 0,01 *N* | +0,18±0,02 |
| Cu LiCl 0,01 *M* în metanol anhidru | −0,072 | Pt platinată diverși electroliți | +0,4 la +1,0 |
| Cu LiCl, 0,01 *M* în etanol anhidru | −0,147 | Rh $Na_2SO_4$ | −0,03 |
| | | Rh $Na_2SO_4$ 0,01−0,001 N sau $Cs_2SO_4$ (*p*H=2−5) | +0,18±0,025 |
| Cu KCl 0,01 *M* | −0,073 | Te $Na_2SO_4$ 1 *N* | +0,03 |
| Fe $H_2SO_4$, $Na_2SO_4$ și NaOH, (*p*H=1−3) | +0,3 la −0,4 | Te NaCl 1 *M* | −0,02 |
| Fe $H_2SO_4$ 0,1; 0,01 și 0,001 *N* | +0,33 la 0,37 | Ti $H_2SO_4$ 0,1 *N* | −1,05 |
| | | Ti HCl 0,1 *N* | +1,20 |
| Fe pasivat diverși electroliți | +0,34 | Tl KCl 0,001 *M* și 0,01 *M* | −0,78 |
| Fe activ diverși electroliți | −0,4 | Tl $Na_2SO_4$ 0,1 și 1,0 *N* | −0,68 |
| Ni KCl 0,01 *M* | +0,193±0,005 | Tl KBr 1 *M* | −0,85 |
| | | Zn $Na_2SO_4$ 1 *N* | −0,62 |

*Tabelul 5.12*

**Variația *PIN* cu adsorbția ionică la suprafața Hg**

| Soluția | $\varepsilon_{q=0}/EHN$ | Soluția | $\varepsilon_{q=0}/EHN$ | Soluția | $\varepsilon_{q=0}/EHN$ |
|---|---|---|---|---|---|
| KOH 1 *N* | − 0,19 V | $CH_3COONa$ 1 *N* | − 0,24 V | $LaCl_3$ 1 *N* | − 0,32 V |
| $K_2CO_3$ 1 *N* | − 0,20 V | $KNO_3$ 1 *N* | − 0,28 V | KBr 1 *N* | − 0,37 V |
| $K_2HPO_4$ 1 *N* | − 0,21 V | HCl 1 *N* | − 0,30 V | KCNS 3 *N* | − 0,49 V |
| $Na_2SO_4$ 1 *N* | − 0,20 V | $BaCl_2$ 1 *N* | − 0,28 V | KI 3 *N* | − 0,59 V |
| $H_2SO_4$ 1 *N* | − 0,23 V | | | | |

responsabile de abateri mult mai însemnate ale *PIN*. *p*H-ul nu influențează pozitiv *PIN* la metale cum sînt Au, Ag, Cu, Zn sau Pb; spre deosebire de acestea, Pt, Pd, Ni, Fe și Co prezintă o variație a *PIN* cu *p*H-ul, rămasă pînă în prezent fără o explicație satisfăcătoare.

Trebuie să se menționeze că toate metodele folosite la determinarea *PIN* (măsurători de tensiune interfacială, de arie interfacială, de capacita-

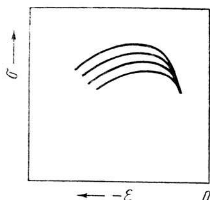



Fig. 5.36. Efectul adsorbției anionilor asupra curbelor electrocapilare; curbele corespund la diverse concentrații de anioni.

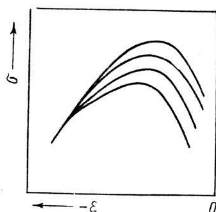



Fig. 5.37. Efectul adsorbției specifice a cationilor asupra curbei electrocapilare.

te, de adsorbție, metoda ultrasunetului, repulsia straturilor duble) sînt riguroase numai pentru metale lichide. La metale solide, se ivesc dificultăți datorate eterogenității cristalografice a suprafeței care, așa cum s-a menționat este policristalină, diversele fețe caracterizîndu-se prin valori diferite ale *PIN*.

*PIN* poate fi utilizat ca un potențial de referință; raportarea potențialelor de electrod la *PIN*, duce la o scară rațională de potențiale. Astfel, potențialul reversibil $\varepsilon_r$, măsurat în orice altă scară (*EHN*, *ECS* etc.) va fi legat de potențialul $\bar{\varepsilon}$ din scara rațională prin egalitatea:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_r - \varepsilon_q = 0, \tag{5.174}$$

*Tabelul 5.13*

**Potențialele reversibile, ale încărcării nule și potențialele raționale ale cîtorva metale (volți)**

| Metal | $\varepsilon_r$ | $\varepsilon_{q=0}$ | $\bar{\varepsilon}$ |
|---|---|---|---|
| Ag | +0,80 | −0,05 | +0,85 |
| Cu(II) | +0,34 | −0,04 | +0,38 |
| Zn | −0,76 | −0,63 | −0,13 |
| Cd | −0,40 | −0,90 | +0,50 |
| Hg(II) | +0,86 | −0,21 | +1,07 |
| Pb(II) | −0,13 | −0,69 | +0,56 |
| Sn(II) | −0,14 | −0,35 | +0,21 |
| Al | −1,67 | −0,50 | −1,17 |
| Ga(III) | −0,52 | −0,60 | +0,08 |
| Tl(III) | +0,72 | −0,80 | +1,52 |
| Bi(III) | +0,23 | −0,40 | +0,63 |

unde $\varepsilon_{q=0}$ este *PIN*, măsurat în aceeaşi scară ca $\varepsilon_r$ (v. tab. 5.13). Deoarece potenţialele exprimate în scara raţională oferă o măsură aproximativă a sarcinii de pe electrod, ele sînt de mare utilitate la studierea electrozilor solizi, unde dependenţa potenţialului de sarcină nu se poate determina experimental. Scara raţională este independentă de electrodul de referinţă utilizat şi depinde de proprietăţile electrochimice fundamentale ale sistemului. Obţinerea, chiar şi de date aproximative, asupra încărcării electrodului este deosebit de utilă pentru înţelegerea proceselor care se desfăşoară la interfaţa electrod/electrolit, pentru că sarcina de pe metal determină în largă măsură distribuţia ionilor şi a dipolilor dinspre soluţie, a stratului dublu. Reprezentarea electrosorbţiei moleculelor neutre în funcţie de potenţial duce la curbe ce prezintă un maxim situat în vecinătatea şi nu exact la *PIN*.

### 5.3.5.2 Metoda capacităţii

Deşi valorile pentru $\sigma$ şi $\varepsilon$ se pot obţine cu precizie satisfăcătoare prin metoda precedentă, calculul mărimilor $\Gamma_-$ şi $\Gamma_+$ sau $C$ este susceptibil de erori. De aceea se preferă obţinerea lor din măsurători directe de capacitate diferenţială, după o metodă de impedanţă în curent alternativ, iar mărimile deduse se calculează prin integrare. Primele măsurători de acest fel au fost efectuate de Proskurin şi Frumkin, apoi Grahame. Mărimea esenţială, urmărită în această metodă este sarcina adsorbită ($q_+$ sau $q_-$). Ea se poate calcula cu relaţia:

$$q_+ (= z_+ \mathscr{F} \Gamma_+) = - \int_{\varepsilon\, max}^{\pm\varepsilon} C_+ \mathrm{d}\varepsilon + k_2, \tag{5.175}$$

unde $k_2$ este o constantă de integrare. Pentru fixarea constantei de integrare $k_2$ metoda reclamă măsurători electrocapilare sau calcule apriorice, pe baza teoriei stratului dublu. Cea dintîi variantă este satisfăcătoare pentru metalele lichide, dar inaplicabilă metalelor solide, la care tensiunea interfacială nu se poate măsura direct. Mai mult, pe asemenea metale, capacitatea măsurată este de obicei dependentă de frecvenţa folosită în măsurătoare, ceea ce limitează mult interpretarea rezultatelor. Apoi, deoarece în general electrozii metalici solizi prezintă diverse feţe cristaline, ei vor atinge încărcarea nulă la potenţiale diferite. *PIN* depinde de travaliul de extracţie electronică, care la rîndul său variază între 1 şi 1,5 eV, în funcţie de indicele feţei cristaline expuse. Datorită eterogenităţilor de reţea, de suprafaţă şi catalitică, metalele vor manifesta o eterogenitate electrochimică de bază, neîntîlnită la metalele lichide.

## 5.4 REACŢII DE ELECTROD

### 5.4.1 INTRODUCERE

Ionii aflaţi în soluţie sînt angajaţi într-o mişcare neîncetată şi dezordonată, în cursul căreia norul ionic din jurul lor se deformează permanent pe cînd moleculele de apă din sfera internă de hidratare rămîn practic mereu în preajma ionilor, însoţindu-i pretutindeni. Această agitaţie termică nu transportă ionii către o zonă determinată a soluţiei; deplasarea medie a lor în timp este nulă. Atunci cînd ionii sînt supuşi unei forţe orientate, cum ar fi un cîmp electric sau un gradient de potenţial, se observă un transport net al lor. În acest mod, ionii ajung în zona interfacială electrod-electrolit, unde anizotropia forţelor care acţionează acolo îi obligă la regrupări structurale necunoscute în faza de volum a soluţiei. După cum se ştie, la interfaţă există o atmosferă electrică, o separare a sarcinilor de semn contrar, un gradient de potenţial, molecule de apă dipolare orientate, molecule organice adsorbite etc. Se pune întrebarea ce se întîmplă cu ionii ajunşi la interfaţă? Răspunsul depinde de natura interfeţei. Dacă interfaţa este ideal polarizată, sarcinile care se găsesc pe ea vor fi supuse unei restricţii speciale; ele nu trebuie să traverseze interfaţa. S-a menţionat că de fapt interfaţa ideal polarizată este rar întîlnită şi că traversarea de către ioni a stratului dublu de la interfaţa metal-electrolit se constată în majoritatea cazurilor. Traversarea stratului dublu este un proces fundamental, ce stă la baza unor transformări de importanţă esenţială pentru activitatea practică omenească şi constituie obiectul de studiu al cineticii electrochimice, unul din cele mai dinamice capitole ale electrochimiei. Cinetica electrochimică se ocupă printre altele de sursele galvanice de curent electric, atît de adînc pătrunse în viaţa noastră cotidiană, de generarea biocurenţilor, de coroziune şi de imensa activitate depusă pentru prevenirea ei, de sinteza nylonului sau a altor produse de uz larg, de lupta împotriva trombozei, de fabricarea sticlei colorate termo- şi fotoreflectante etc. etc.

Transferul de sarcină de-a curmezişul interfeţei electrizate constă în schimbul de electroni dintre electrod şi particulele dinspre soluţie; particulele pot fi molecule neutre, ioni complecşi sau ioni simpli. Transferul de sarcină se soldează cu transformarea chimică a particulelor. Dacă electronii sînt cedaţi electrodului, substanţa se oxidează, iar în caz contrar se reduce:



$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \textit{(reducere)} \qquad (5.\ V)$$



$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2-} \qquad \textit{(oxidare)} \qquad (5.\ XXIX)$$

Deoarece electronul constituie o sarcină electrică, transferul electronilor prin interfaţă reprezintă un curent electric, al cărui sens depinde de sensul transferului electronic. Se poate întîmpla ca numărul de electroni transferaţi într-un sens să fie echilibrat de transferul în sens contrar; în acest caz curentul net care traversează dublul strat electric de la interfaţa metal-electrolit este nul.

Reducerea sau oxidarea unor ioni sau molecule poate avea loc nu numai la interfaţă (reacţii de transfer electronic eterogenă) ci şi în soluţie, cînd

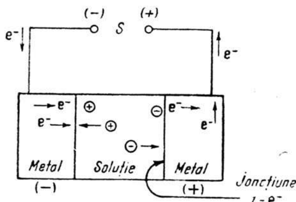
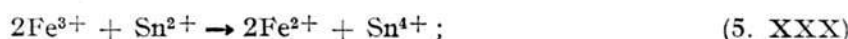



Fig. 5.38. Scurgerea electricității într-o celulă de electroliză legată la o sursă de curent continuu.

reacția este omogenă. Ca exemplu, ne poate servi reducerea ionilor $Fe^{3+}$ cu ionii $Sn^{2+}$:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}; \qquad (5.\ XXX)$$

cum în soluție sensul de transfer al electronului se efectuează în toate azimuturile posibile, datorită compensărilor mutuale, nu se va constata vreun curent electric, deoarece nu există transport net de sarcină.

Prin urmare, transferul electronului în fază omogenă nu are decît implicații chimice, pe cînd transferul eterogen la interfață, are atît implicații chimice, deci producerea de substanțe, cît și electrice, adică generarea de curent electric. Dar o singură interfață nu este capabilă nici de efecte chimice și nici de generarea curentului electric, deoarece introducerea sa într-un circuit necesită neapărat încă o interfață metal-electrolit. Ansamblul astfel obținut constituie o pilă sau o celulă de electroliză, după cum sistemul generează sau consumă energie electrică.

Transportul sarcinii electrice diferă în faza metalică și în electrolit; în metal el este efectuat de electroni, iar în electrolit de către ioni, astfel că interfața metal-electrolit constituie limita dintre conductibilitățile de tip electronic și ionic și poate fi considerată ca o joncțiune electron-ion ($e^-$-$i$), asemănătoare cu o joncțiune $n - p$ de la semiconductori. Sub acest aspect, pila electrochimică sau o celulă de electroliză este un sistem de joncțiune $e^-$-$i$-$e^-$.

Să considerăm cazul celulei de electroliză, legată în circuitul unei surse de curent continuu (fig. 5.38). Electronii trimiși de polul negativ al sursei de curent continuu $S$ se scurg prin conductor la electrodul metalic (catod), la a cărui suprafață are loc schimbarea mecanismului de conductibilitate. Sarcina electrică transportată pînă aici de electroni este preluată de ionii pozitivi, sosiți din soluție în planul interior al stratului H e l m h o l t z; ionii pozitivi sînt reduși. Ionii negativi, dirijați spre cealaltă interfață (anod) transportă ca și ionii pozitivi o cantitate de electricitate proporțională cu numărul lor de transport; ajungînd la anod ei se descarcă, oxidîndu-se. Totodată are loc o nouă schimbare a mecanismului de conductibilitate: din ionică ea devine iarăși electronică. Pentru a închide circuitul, electronii depuși la anod, se vor scurge prin conductor spre polul pozitiv al sursei de curent continuu.

Se ştie, că din punct de vedere termodinamic, reacţiile chimice se pot clasifica în reacţii posibile, care au o desfăşurare spontană şi se caracterizează prin afinitate negativă ($\Delta G < 0$) şi reacţii imposibile, a căror afinitate fiind pozitivă ($\Delta G > 0$) nu se pot desfăşura spontan. În celulele de electroliză avem de a face cu a doua categorie de reacţii, pe cînd în generatoarele de energie electrică, precum şi în procesele ce însoţesc coroziunea electrochimică, desfăşurarea este spontană în condiţiile date şi are o afinitate negativă.

### 5.4.2 SCURT ISTORIC

Primele cercetări asupra cineticii de electrod se leagă de începutul acestui secol, iar noţiunea de supratensiune a fost introdusă în 1899. T a f e l stabileşte relaţia logaritmică dintre supratensiune şi densitatea de curent în 1905, dar concepţia modernă asupra supratensiunii se cristalizează mult mai tîrziu (B u t l e r, 1925). E r d e y-G r u z şi V o l m e r (1930) introduc coeficientul de transfer în descrierea curbelor curent-potenţial în cazul particular al descărcării ionului $H_3O^+$. Astăzi, acest coeficient este universal acceptat ca mijloc de a evita detalierea stării activate, în interpretarea datelor cinetice experimentale. Legătura esenţială dintre structura stratului dublu şi cinetica de electrod a fost semnalată de F r u m k i n în 1933, teoria sa rămînînd în picioare şi în zilele noastre.

Noţiunea de stare de activare sau de tranziţie, devenită un instrument esenţial în interpretarea cineticii gazoase, este introdusă în cinetica de electrod în 1935 de H o r i u t i şi P o l a n y i. Diagramele energetice ale acestor autori, deşi constituie o reprezentare descriptivă a variaţiilor de energie şi o interpretare grafică a coeficientului de transfer, au limitări serioase.

Pînă prin 1947, cinetica de electrod s-a limitat mai ales la procesul de descărcare a ionului $H_3O^+$ şi într-o măsură minoră la procesul de descărcare electrolitică a oxigenului. Polarografic s-au studiat şi alte cîteva cazuri, dar fără vreo interpretare cinetică. Fenomenele de supratensiune ale hidrogenului şi oxigenului s-au bucurat de o atenţie deosebită, din cauza importanţei lor practice considerabile.

Limitările impuse de transferul de masă au fost învinse progresiv prin dezvoltarea metodicii şi a aparaturii, ceea ce a permis studierea şi a altor sisteme decît hidrogenul şi oxigenul. Totuşi electrozii de oxigen şi hidrogen au importanţă fundamentală, iar interesul pe care-l suscită pentru pilele de combustie au stimulat şi continuă să stimuleze cercetările asupra lor.

Din 1947 încoace, s-au dezvoltat numeroase tehnici pentru studiul reacţiilor rapide şi se pare că în prezent se preferă aplicarea şi extinderea metodelor existente şi nu complicarea în plus a metodologiei şi a aparaturii existente. Lucrările lui D o l i n, E r ş l e r şi F r u m k i n (1940) asupra impedanţei electrodului de hidrogen, au constituit începutul unei perioade care a continuat cu aplicarea măsurătorilor de impedanţă faradaică la procesele de electrod relativ rapide (R a n d l e r, E r ş l e r). Interpretarea cinetică a curenţilor polarografici a transformat polarografia clasică într-o metodă utilă de studiu a cineticii de electrod, limitată însă la un număr redus de cazuri.

Elucidarea mecanismelor proceselor de electrod se face în primul rînd prin analizarea curbelor de polarizare curent — potenţial. Determinarea coeficienţilor stoechiometrici (H o r i u t i, 1948) oferă o cale pentru distingerea unui mecanism de altul, fără a fi însă lipsită de echivoc în privinţa mecanismului particular. Mai valoroase sînt însă determinările de ordin de reacţie, aplicate larg de G e r i s c h e r şi V e t t e r (1950). O altă tratare se leagă de şcoala pragheză de polarografie, iniţiată de B r d i č k a şi W i e s n e r (1943) şi a înregistrat succese însemnate în cazul proceselor de electrod simple, cum sînt reducerea precedată de combinare ionică ş.a. Dezvoltarea metodelor de relaxare sau de perturbare în anii 50 ai secolului nostru au răpit monopolul deţinut de metoda polarografică, fără a-i ştirbi însă meritele.

Se mai poate menţiona şi aplicarea metodei de rezonanţă parmagnetică de electron, pentru decelarea şi evaluarea cantitativă a radicalilor formaţi ca produşi intermediari în procesele de electrod (G e s k e, M a k i, 1959). Ea deschide perspective interesante în deosebi în cercetarea proceselor de electrod care implică substanţe organice. Multe lucrări în acest sens au folosit procesele de electrod pentru a prepara radicali, care au fost studiaţi apoi prin *RES*;

radicalii trebuie să fie însă stabili pentru a difuza pe un parcurs destul de lung pentru a fi decelați ceea ce constituie o limitare serioasă a metodei.

Metoda discului rotitor oferă de asemenea posibilitatea studierii intermediarilor generați pe disc și transferați rapid spre electrodul inelar. Potențialele discului și ale inelului se ajustează independent.

Legătura dintre cinetica de electrod și structura stratului dublu sesizată, așa cum am menționat, de Frumkin în 1933, nu a atras atenția altor cercetători decît prin 1958. Studiul proceselor de electrod în prezența unor substanțe organice adsorbite, a demonstrat influența directă a structurii stratului dublu asupra adsorbției. Aplicațiile tehnologice la inhibarea coroziunii se cunosc de mai mult dar interpretările teoretice fundamentale, sînt departe de a fi satisfăcătoare. Prezența adsorbatului organic poate cauza cel puțin două efecte: variația densității de curent cu acoperirea și modificarea potențialului în planul exterior Helmholtz al stratului dublu. La un grad mic de acoperire, aceste două efecte sînt răspunzătoare pentru majoritatea variațiilor de densitate de curent de schimb măsurate.

Majoritatea cercetărilor se ocupă mai mult cu definirea și măsurarea parametrilor caracteristici ai cineticii de electrod, elucidarea mecanismului de reacție și studiul efectelor de strat dublu. Analiza detaliată a transferului de masă este doar incidental făcută, deși ea este adeseori esențială, deoarece cinetica de electrod poate fi controlată simultan și de transferul de masă, și de cel de sarcină.

Una din problemele fundamentale este corelarea parametrilor cinetici cu proprietățile moleculare sau atomice. Rezultate în această direcție s-au obținut la polarografia compușilor organici, reducerea ionilor complecși metalici și, într-o măsură foarte limitată, la descărcarea hidrogenului și oxigenului pe diverse metale. Corelarea cineticii de electrod cu proprietățile suprafeței, cum ar fi la depunerea metalelor pe electrozi solizi, a cunoscut reale progrese în ultimii ani (Bockris, Fischer, Gerischer ș.a.).

### 5.4.3 ELECTROLIZA ȘI LEGILE ELECTROLIZEI

Să considerăm doi electrozi de platină, scufundați în apă, acidulată cu $H_2SO_4$ sau alcalinizată cu NaOH, pentru a o face bună electroconductoare. După legarea electrozilor la polii unui generator de curent continuu și fixarea diferenței de potențial la o valoare potrivită, este posibilă descompunerea apei, după următoarele reacții:



$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \quad \text{(la catod)} \qquad (5.\ XXXI)$$



$$4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O \quad \text{(la anod)} \qquad (5.\ XXXII)$$

Nu intrăm deocamdată în detaliile acestor reacții de electrod, deoarece ele vor fi reluate în secțiunile următoare. Reținem posibilitatea descompunerii apei cu ajutorul curentului electric adică electroliza apei. Ea se poate efectua la temperaturi mult mai coborîte decît necesită disocierea termică și este controlată de diferența de potențial dintre electrozii celulei de electroliză; prin modificarea judicioasă a acestei diferențe de potențial se pot descompune electrolitic și alte substanțe. Deoarece se folosește la obținerea de noi substanțe, celula de electroliză se mai poate numi și reactor electrochimic.

Viteza de formare a noilor substanțe depinde de intensitatea curentului care traversează electrolizorul. Legătura dintre mărimea curentului electric și cantitatea de produs de electroliză este exprimată prin legile lui Faraday, elaborate în 1833. Investiția de energie electrică necesitată de electroliză depinde de natura substanțelor, de mediul dizolvant, temperatura și *p*H-ul soluției etc.

Legile se pot enunța în felul următor:

1. În orice descompunere electrolitică, mărimea acţiunii chimice depinde de cantitatea de electricitate $Q$ ce traversează soluţia sau topitura. Exprimînd acţiunea chimică prin masa $m$ a produsului de electroliză, se poate scrie:

$$m = const.\, Q. \tag{5.176}$$

2. Masele diverselor substanţe separate la electrozi de către aceeaşi cantitate de electricitate se găsesc între ele în aceeaşi proporţie ca masele lor echivalente.

Deoarece depunerea sau dizolvarea prin electroliză a unui echivalent gram $E$ necesită cantitatea de electricitate de 1 faraday ($\mathfrak{F}$), se poate scrie raportul:

$$\frac{m}{E} = \frac{Q}{\mathfrak{F}}. \tag{5.177}$$

Comparînd relaţiile (5.176) şi (5.177), rezultă

$$const. = \frac{E}{\mathfrak{F}}. \tag{5.178}$$

Făcînd înlocuirile:

$$Q = It \tag{5.179}$$

şi

$$E = \frac{A}{z}, \tag{5.180}$$

unde $I$ este intensitatea curentului (în amperi), $t$ timpul în secunde, $A$ masa atomică iar $z$ valenţa elementului separat, avem:

$$m = \frac{itA}{z\mathfrak{F}} \tag{5.181}$$

Relaţia (5.181) serveşte sau la calculul masei $m$ exprimate în grame, depuse în condiţii date de electroliză, sau a cantităţii de electricitate necesare pentru depunerea unei cantităţi determinate dintr-un element dat, sau a numărului Faraday, $\mathfrak{F}$.

Demonstrarea valabilităţii legilor lui Faraday nu este întotdeauna o sarcină uşoară, îndeosebi atunci cînd la electrozi pot avea loc două sau mai multe procese simultane. Acesta este, de exemplu, cazul depunerii unui metal cu degajare paralelă de hidrogen (v. secţ. 6.1.8), cînd, evident, numai o parte din cantitatea totală de electricitate ce trece prin celula de electroliză este consumată pentru depunerea metalului. De asemenea, este posibil ca produsul electrolizei să reacţioneze cu materialul electrodului, cu solventul sau cu vreo substanţă aflată în soluţie. În absenţa acestor procese jenante valabilitatea legilor lui Faraday este evidentă, ceea ce permite utilizarea procesului de electroliză pentru măsurarea cantităţii de electricitate. Celulele de electroliză utilizate în acest scop se numesc coulometre.

Două tipuri de culometre precise au fost utilizate pentru determinarea faraday-ului; culometrul cu iod şi cel cu argint. În culometrul cu iod, la anod are loc formarea moleculelor $I_2$, care se dizolvă în soluţia apoasă de KJ, iar la catod se formează ioni $I^-$ din iodul elementar. Deoarece se poate doza atît iodul consumat la un electrod cît şi iodul apărut la celălalt electrod, metoda oferă o dublă cale de determinare a lui $\mathcal{F}$, cele mai bune măsurători dau $\mathcal{F} = 96\,492$ coul/echivalent gram.

Coulometrul cu argint în forma sa originală este schiţat în figura 5.39. El consta dintr-un creuzet de platină, *1* montat pe blocul izolator *2* care conţine soluţia apoasă de $AgNO_3$ în care este scufundat electrodul de argint *3;* pe fundul creuzetului se găseşte electrodul de Pt(—) *4.* La închiderea circuitului electric, argintul se solvă la electrodul de argint şi se depune pe pereţii creuzetului de platină; vasul poros, *5,* ce înconjoară electrodul de argint se foloseşte pentru a evita eventuala cădere a unor particule solide în creuzetul de platină. Cantitatea de argint depusă în cursul electrolizei se determină prin cîntărirea creuzetului de platină, după spălare şi uscare. Pe această cale s-a obţinut $\mathcal{F} = 96\,478$ coul.

O sursă probabilă de erori în determinările cu culometrul de argint, schiţat în figura 5.39, ar putea-o constitui ocluzia unor cantităţi de soluţie de azotat de argint în depozitul de argint, ceea ce ar conduce la valori eronate, mai mici, ale lui $\mathcal{F}$. Determinări mai recente (1970) efectuate de C r a i g ş.a. evită acest neajuns, prin măsurarea cantităţii de argint care se dizolvă anodic, într-un culometru schiţat în figura 5.40. Acesta constă din 3 pahare Berzelius, care conţin o soluţie apoasă de 20% acid percloric şi 0,5% perclorat de argint. Paharele extreme conţin electrozii, dintre care unul este o placă sau o bară de argint purificat, iar celălalt o plasă de platină avînd forma cilindrică. Legătura dintre soluţiile conţinute în pahare se realizează cu două sifoane electrolitice, iar calcularea numărului lui F a r a d a y se face pe baza scăderii în greutate înregistrate la electrodul de argint; valoarea găsită astfel este de $96\,490{,}0 \pm 2{,}4$ coul/echivalent gram. Faţă de aceasta, valoarea găsită cu culometrul cu iod este în bun acord, iar abaterea cu 0,0124% a valorii obţinute cu culometrul de argint (variantă originală) s-ar putea explica prin ocluziile de $AgNO_3$ în argint. În continuare va fi utilizată valoarea de 96 490, iar cînd rigoarea calculelor nu o cere, valoarea rotunjită de 96 500.

În practică se utilizează şi alte tipuri de culometre. Astfel cantităţi de electricitate mici pot fi măsurate precis cu ajutorul unui culometru cu gaz, în care se măsoară volumul gazului produs de o reacţie de electroliză adecvată; de cele mai multe ori se apelează la electroliza apei. Măsurarea volumului de gaz poate fi înlocuită printr-o titrare. Se ştie că la degajarea unui mol de hidrogen gazos se consumă $2\mathcal{F}$, cu producerea simultană a 2 echivalenţi gram de ioni $OH^-$; separînd spaţiile electrodice, ionii $OH^-$ pot fi dozaţi cu o soluţie titrată de acid mineral. Se reţine că 1 ml de acid $10^{-2}N$ este echivalent cu 0,9649 coul.

Culometrul cu iod poate fi adaptat şi pentru măsurători de cantităţi de electricitate mici, dacă iodul eliberat electrolitic se determină colorimetric.

Pentru măsurători obişnuite se foloseşte culometrul cu cupru. Cu el se obţin rezultate bune dacă se utilizează un electrolit potrivit, iar suprafaţa

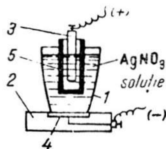



Fig. 5.39. Culometrul de argint.

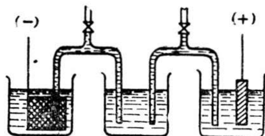



Fig. 5.40. Culometrul cu argint care a servit la determinarea precisă a numărului lui Faraday.

catodului nu este exagerat de mare ; pentru mărirea preciziei se recomandă evitarea contactului cu aerul atmosferic, folosind azot, deoarece oxigenul din aer poate favoriza unele reacţii laterale nedorite.

Celula de electroliză conţine un electrolit avînd compoziţia : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ —150 g, $H_2SO_4$—50 g, $C_2H_5OH$—50 g, apă 1 000 g şi electrozi de cupru (doi anozi uniţi printr-un conductor şi un catod intermediar avînd dimensiunile de circa $12 \times 10$ cm şi respectiv $12 \times 6$ cm) tăiaţi din tablă de cupru avînd grosimea de circa 1 mm. În timpul electrolizei pe catodul cîntărit prealabil, se depune cupru metalic. La sfîrşitul experienţei catodul este scos din culometru, spălat, uscat şi recîntărit. Cîşitgul de masă, exprimat în grame, împărţit la echivalentul gram al cuprului (31,77 g) dă numărul de culombi scurşi în timpul electrolizei ; corespunzător, 1 C depune 0,3293 mg cupru metalic, valoare ce reprezintă echivalentul electrochimic al cuprului.

În tabelul 5.14. sînt daţi echivalenţii electrochimici $E_e$ şi unor elemente şi ai unor electroliţi.

*Tabelul 5.14*

**Echivalenţi electrochimici $E_e$ ai unor elemente şi ai unor electroliţi**

| Element sau electrolit | $z$ | $E_e$ |
|---|---|---|
| — Ag | | |
| — Cu (II) | | |
| — Zn | | |
| — Cd | | |
| — Fe(II) | | |
| — Ni(II) | | |
| $AgNO_3$ | 1 | $1{,}76 \cdot 10^{-3}$ |
| KCl | 1 | $0{,}97 \cdot 10^{-3}$ |
| HCl | 1 | $0{,}38 \cdot 10^{-3}$ |
| $Pb(NO_3)_2$ | 2 | $1{,}72 \cdot 10^{-3}$ |
| $CuCl_2$ | 2 | $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ |

S-a menţionat că traversarea de către sarcinile electrice a interfeţei metal electrolit stă la baza oricărei reacţii electrochimice, indiferent că este vorba de absorbţie de energie electrică (electroliză), de producere de energie electrică (pile galvanice) sau coroziune. Să încercăm să pătrundem în intimitatea fenomenelor şi să elucidăm cauzele care le produc şi să evaluăm viteza fluxului de sarcini prin interfaţă; să descifrăm rolul ce revine metalului pe de-o parte şi soluţiei pe de altă parte. Pentru aceasta să considerăm o singură interfaţă metal-electrolit, realizată prin introducerea unui electrod metalic (de exemplu de argint) într-o soluţie ce conţine ionii metalului (de exemplu o soluţie de $AgNO_3$).

În momentul scufundării în soluţie, metalul este electric neutru sau neîncărcat, $q_M = 0$. Deoarece şi interfaţa în ansamblul ei este electroneutră, rezultă că şi excesul de sarcini de partea soluţiei trebuie să fie nul, astfel, că avem

$$|q_M| = |q_s| = 0 \tag{5.182}$$

Prin urmare, în momentul iniţial ($t = 0$) în regiunea interfazică există o diferenţă de potenţial nulă şi un cîmp electric nul. Această imagine simplistă neglijează moleculele de apă fixate pe suprafaţa metalului, care, chiar şi în condiţia $q_M = 0$, din cauza structurii asimetrice, determină o orientare rezultantă capabilă să creeze un cîmp dipolar la suprafaţa electrodului. Totuşi într-o primă aproximaţie se poate renunţa la efectul moleculelor de apă, care în discuţia noastră constituie mai degrabă un element de rafinament, fără repercusiuni esenţiale asupra rezultatelor.

Să considerăm cea mai simplă reacţie electrochimică posibilă şi anume, etapa de transfer monoelectronic în care electrodul cedează un electron ionului $A^+$, cu formarea unei noi substanţe, D:



$$A^+ + e^- \rightarrow D \tag{5. XXXIII}$$

În acest mod se poate reduce de exemplu ionul $Ag^+$ la argint metalic, $Fe^{3+}$ la $Fe^{2+}$ etc. Pentru desfăşurarea spontană a reacţiei (5.XXXIII) trebuie să existe o diferenţă între potenţialele electrochimice $(\bar{\mu}_{A^+})_S$ din soluţie şi $(\bar{\mu}_{A^+})_M$ din electrod ale aceleiaşi specii $A^+$, astfel ca $(\bar{\mu}_{A^+})_S >$ $> (\bar{\mu}_{A^+})_M$ sau

$$\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = (\bar{\mu}_{A^+})_M - (\bar{\mu}_{A^+})_S < 0. \tag{5.183}$$

Deoarece la interfaţă cîmpul electric este nul, rezultă că în egalitatea:

$$\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = \Delta_{M,S}\mu_{A^+} + \mathcal{F}\Delta_{M,S}\Phi \tag{5.184}$$

ultimul termen se anulează şi deci condiţia desfăşurării spontane a transferului electronic se poate scrie:

$$(\mu_{A^+})_M - (\mu_{A^+})_S < 0. \tag{5.185}$$

Evident condiţiile $\Delta_{M,S}\,\bar{\mu}_{A^+} = 0$ şi respectiv $\Delta_{M,S}\,\mu_{A^+} = 0$ definesc starea de echilibru.

Urmărind mişcarea ionului $A^+$ din soluţie către suprafaţa electrodului şi evaluînd variaţia energiei sale potenţiale cu distanţa parcursă, se obţine curba din figura **5.41**; pentru a reacţiona, ionul trebuie să escaladeze bariera de energie potenţială $\Delta G^{\neq}$, numită entalpie liberă de activare. Frecvenţa cu care saltul peste bariera energetică se efectuează cu succes sau aşa numita constantă de viteză este dată de expresia:

$$\vec{k}_0 = \frac{kT}{h} exp(-\vec{\Delta G}^{0\neq}/RT), \quad (5.186)$$

din cinetica chimică (teoria vitezelor absolute de reacţie); $k$ — este constanta lui B o l t z m a n n; $T$ — temperatura absolută; $h$ — constanta lui P l a n c k; $R$ — constanta generală a gazelor, iar $\Delta G^{0\neq}$ entalpia liberă de activare standard. Indicele zero arată că valoarea corespunde absenţei cîmpului electric.

Multiplicînd frecvenţa de escaladare a barierei de potenţial cu concentraţia $c_{A^+}$ a acceptorului de electroni $A^+$ din soluţie, se obţine viteza reacţiei de reducere, în condiţiile unui cîmp electric nul:

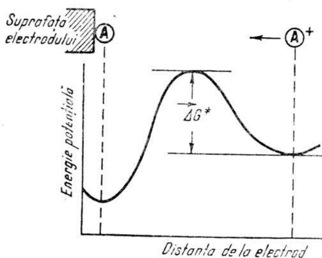



Fig. 5.41. Variaţia energiei potenţiale a ionului $A^+$ în cursul reacţiei $A^+ + e^- \rightarrow A$.

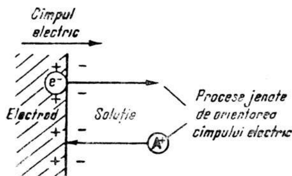



Fig. 5.42. Orientarea cîmpului electric se opune transferului de electron dinspre electrod spre soluţie sau mişcării acceptorului de electroni spre electrod.

$$\vec{v}_0 = \vec{k}_0 c_{A^+} = \frac{kT}{h} c_{A^+} exp(-\vec{\Delta G}^{0\neq}/RT). \quad (5.187)$$

Transferul electronului la acceptorul $A^+$ se soldează cu dezechilibrarea electroneutralităţii electrodului; metalul dobîndeşte o sarcină pozitivă excedentară. Un raţionament similar se poate aplica soluţiei, unde dispariţia ionului $A^+$ cauzează apariţia unei sarcini nete negative, astfel că ambele laturi ale interfeţei devin încărcate. Electrizarea interfeţei şi apariţia saltului de potenţial la interfaţă sînt consecinţele imediate ale transferului celui dintîi electron. Starea iniţială, de neîncărcare electrică, existentă la scufundarea metalului în soluţie s-a modificat radical în urma reacţiei de transfer de sarcină. Metalul se încarcă treptat, dublul strat la interfaţă se formează şi din caracter pur chimic, reacţia dobîndeşte unul electrochimic.

Cîmpul electric format la interfaţă este o mărime vectorială, orientată normal pe aceasta. Dacă metalul este încărcat pozitiv şi soluţia negativ, cîmpul are o orientare care se opune transferului de electron de la electrod spre soluţie sau la mişcarea către electrod şi reducerea ionului acceptor de electroni din soluţie (fig. 5.42). Existenţa cîmpului electric va altera forma

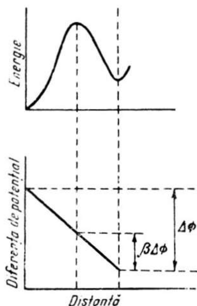



Fig. 5.43. Travaliul electric de activare al ionului este determinat de diferenţa de potenţial sub care ionul trebuie să atingă maximul curbei energie potenţială-distanţă.

curbei de energie potenţială din figura 5.41, deoarece în bilanţ trebuie să intre şi travaliul electric efectuat de ion la traversarea stratului dublu. Pentru a lua în considerare efectul cîmpului electric, se va alege o cale de aproximare simplificată, electronul va fi ignorat şi reducerea se va considera ca avînd loc prin mişcarea ionului din soluţie de-a curmezişul stratului dublu pînă la suprafaţa electrodului metalic. Pe baza aceasta, travaliul electric de activare a ionului este dat de produsul dintre sarcina sa şi diferenţa de potenţial ce corespunde maximului de pe curba energiei potenţiale (fig. 5.43). Fie $\Delta\phi$ diferenţa de potenţial totală de-a curmezişul stratului dublu. Din travaliul total $\mathcal{F}\Delta\phi$ efectuat de 1 ion gram monovalent în reacţia directă (ion din soluţie spre electrod), numai o fracţiune $\beta$ este importantă şi anume cea corespunzătoare drumului parcurs pînă la maximul barierei de energie, situat aproximativ la jumătatea grosimii stratului dublu. Factorul $\beta$, cuprins între 0 şi 1 se numeşte factor de simetrie. Deci $\beta\mathcal{F}\Delta\phi$ reprezintă cantitatea cu care se micşorează bariera de energie în transferul ionului către electrod şi corespunzător, $(1 - \beta)\mathcal{F}\Delta\phi$ este cantitatea cu care este mărită în reacţia inversă de la metal spre soluţie. Luînd în considerare contribuţia electrică şi entalpia liberă de activare standard a reacţiei de reducere a ionului gram monovalent se poate exprima entalpia liberă electrochimică de activare standard a ei.

$$\overrightarrow{\Delta}\overline{G}^{0\neq} = \overrightarrow{\Delta}G^{0\neq} + \beta\mathcal{F}\Delta\phi. \qquad (5.188)$$

Viteza de reducere $\vec{v}$ în prezenţa cîmpului electric se poate scrie într-una din formele:

$$\vec{v} = \frac{kT}{h} c_{A^+} exp(-\overrightarrow{\Delta}\overline{G}^{0\neq}/RT) \qquad (5.189)$$

$$= \frac{kT}{h} c_{A^+}\, exp(-\overrightarrow{\Delta}\overline{G}^{0\neq}/RT) exp(-\beta\mathcal{F}\phi/RT) \qquad (5.190)$$

$$= \vec{v}_0\, exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT) \qquad (5.191)$$

$$= \vec{k}_0 c_{A^+}\, exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT). \qquad (5.192)$$

şi reprezintă numărul de moli de ioni pozitivi care se reduc într-o secundă pe unitatea de suprafaţă a interfeţei. Prin multiplicarea ei cu sarcina $\mathcal{F}$ transportată de 1 ion gram, se obţine densitatea de curent de reducere $\vec{i}$:

$$\vec{i} = \mathcal{F}\vec{v}$$

$$= \mathcal{F}\vec{k}_0 c_{A^+}\, exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT). \qquad (5.193)$$

Aceasta se poate arăta pe baza analizei dimensionale a mărimilor $\mathcal{F}$ şi $\vec{v}$:

$$[\vec{v}] = \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{coul}\cdot\text{mol}^{-1} = \text{coul}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$$
$$= \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}.$$

Relaţia (5.193) stabilită de Volmer şi Erdey-Gruz, exprimă legătura exponenţială dintre cîmpul electric şi viteza transferului electronic de-a curmezişul interfeţei.

Dacă metalul nu este conectat la vreo sursă de curent exterioară, cu fiecare proces de reducere a ionilor $A^+$ diferenţa de potenţial şi implicit valoarea cîmpului electric de la interfaţă se micşorează treptat, în timp ce travaliul electric de activare a ionului creşte, iar factorul electric $\exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT)$ şi, în consecinţă, viteza reacţiei de reducere se micşorează. Cu cît e mai mare numărul electronilor transferaţi, cu atît mai mic este efectul atractiv al cîmpului electric şi mai redusă viteza reacţiei; tendinţa spontană de evoluţie a sistemului este către starea de echilibru, pentru care viteza netă de reducere este nulă.

În virtutea principiului reversibilităţii microscopice, procesului de reducere $A^+ + e^- \rightarrow$ Di se opune procesul invers de oxidare $D \rightarrow A^+ + e^-$, care devine din ce în ce mai intens, pe măsură ce cîmpul de la interfaţă se opune mai energic procesului de reducere (cf. fig. 5.42); opunîndu-se reducerii, cîmpul astfel orientat favorizează reacţia opusă de oxidare. Apoi, dacă ionul pozitiv este activat de către o diferenţă de potenţial de $\beta\Delta\phi$ în reacţia directă de reducere, el va fi activat de fracţiunea $(1-\beta)\Delta\phi$ în reacţia inversă de oxidare. Prin urmare travaliul electric de activare a reacţiei de oxidare va fi $\mathcal{F}(1-\beta)\Delta\phi$ şi va fi pozitiv, deoarece cîmpul electric favorizează transferul ionului. Viteza de oxidare devine:

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}_0 c_D \, exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\phi/RT], \tag{5.194}$$

şi corespunzător, densitatea de curent de oxidare este:

$$\overleftarrow{i} = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_0 c_D exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\phi/RT. \tag{5.195}$$

La o anumită valoare determinată a diferenţei de potenţial $\Delta\Phi$ vitezele celor două reacţii se egalează, ceea ce corespunde condiţiei:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i}; \tag{5.196}$$

deşi la scară microscopică procesele antagoniste se desfăşoară pe mai departe cu viteze constante, cîmpul electric de-a curmezişul interfeţei devine constant. Interfaţa a atins regimul de echilibru, căreia îi corespunde diferenţa de potenţial de echilibru $\Delta\phi_e$, caracteristică reacţiei $A^+ + e^- \rightarrow D$.

Egalarea vitezelor de reacţie în cele două sensuri poate servi la definirea cinetică a potenţialului de echilibru $\Delta\phi_e$. Explicitînd valorile $\vec{i}$ şi $\overleftarrow{i}$, în condiţii de echilibru avem:

$$\mathcal{F}\vec{k}_0 c_{A^+} exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi_e/RT) = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_0 c_D \, exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\O_e/RT]. \tag{5.197}$$

Cele două membre conţin viteza comună a schimbului de electron între metal şi soluţie, simbolizată cu $i_0$ şi numită densitate de curent de schimb. Deci :

$$\mathcal{F}\overrightarrow{k_0}c_{A^+}\,exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT) = i_0 = \mathcal{F}\overrightarrow{k_0}c_D\,exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT]. \qquad (5.198)$$

Întrucît reflectă proprietăţi cinetice particulare unei interfeţe determinate, densitatea de curent de schimb depinde de reacţia electrochimică şi poate varia pentru aceeaşi reacţie, de la un material de electrod la altul cu cîteva ordine de mărime. Deoarece valoarea netă a curentului este nulă, $i_0$ nu se poate măsura direct. În tabelul 5.15 sînt date densităţile de curent de schimb pentru cîteva reacţii de electrod, în condiţii de temperatură standard,

*Tabelul 5.15*

**Densităţi de curent de schimb ale unor reacţii de electrod, la 25°C**

| Metalul | Soluţia | Sistemul | lg $i_0$(A/cm$^2$) |
|---|---|---|---|
| Hg | KCl | $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ | − 6,0 |
| Pt | $H_2SO_4$ | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | − 4,4 |
| Pt | $H_2SO_4$ | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | − 2,6 |
| Rh | $H_2SO_4$ | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | − 2,8 |
| Ir | $H_2SO_4$ | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | − 2,8 |
| Pd | $H_2SO_4$ | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | − 2,2 |
| Au | $H_2SO_4$ | $H^+/H_2$ | − 3,6 |
| Pt | $H_2SO_4$ | $H^+/H_2$ | − 3,1 |
| Hg | $H_2SO_4$ | $H^+/H_2$ | −12,1 |
| Ni | $H_2SO_4$ | $H^+/H_2$ | − 5,2 |
| W | $H_2SO_4$ | $H^+/H_2$ | − 5,9 |
| Pb | $H_2SO_4$ | $H^+/H_2$ | −11,3 |

### 5.4.5 INTERFAŢA ÎN CONDIŢII DE NEECHILIBRU

Deplasînd potenţialul de la valoarea de echilibru, compensarea mutuală a densităţii de curent de reducere şi respectiv de oxidare încetează şi prin interfaţă se scurge un curent net, a cărui valoare este dată de diferenţa dintre $\overleftarrow{i}$ şi $\overrightarrow{i}$ :

$$i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i}. \qquad (5.199)$$

Aici trebuie să întroducem o convenţie referitoare la semnul densităţii de curent nete şi anume : $i$ se consideră pozitivă atunci cînd $\overleftarrow{i} > \overrightarrow{i}$. Aceasta înseamnă că dacă există un flux net de electroni dinspre soluţie spre electrod (oxidare), densitatea de curent netă va fi pozitivă. Pe baza acestei convenţii, dacă în egalitatea :

$$i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i} = \mathcal{F}\overleftarrow{k_0}c_D\,exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT] - \mathcal{F}\overrightarrow{k_0}c_{A^+}\,exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \qquad (5.200)$$

potenţialul $\Delta\Phi$ se înlocuieşte prin suma :

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_e + \eta, \qquad (5.201)$$

unde $\eta$ măsoară abaterea lui de la valoarea de echilibru, densitatea de curent netă $i$ devine:

$$i = \{\mathcal{F}\overleftarrow{k}_0 c_D \, exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT]\} exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - [\mathcal{F}\overrightarrow{k}_0 c_A + $$
$$exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT] \, exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT). \quad (5.202)$$

Deoarece cei dintîi factori ai termenilor din membrul drept sînt egali cu $i_0$, se mai poate scrie că:

$$i = i_0\{exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT)\}. \quad (5.203)$$

Ecuaţia (5.203) exprimă dependenţa densităţii de curent nete de excesul de potenţial $\eta$ raportat la potenţialul de echilibru. Mărimea $\eta$ se numeşte supratensiune sau supravoltaj, iar relaţia (5.203) mai este cunoscută şi sub numele de ecuaţia lui B u t l e r - V o l m e r. Datorită funcţiei exponenţiale, mici modificări de supratensiuni determină variaţii sensibile de densitate de curent.

Figura 5.44 cuprinde reprezentarea grafică a ecuaţiei B u t l e r-V o l m e r, într-un sistem de coordonate $\eta$-$i$. Curba astfel obţinută (*a*), numită curbă de polarizare, se aseamănă mult cu una sin$hx$ (*b*). Se poate arăta că asemănarea nu este lipsită de temei. Pentru aceasta să presupunem că $\beta = 1/2$ şi să înlocuim această valoare în ecuaţia (5.203). Se obţine:

$$i = i_0[\exp(\mathcal{F}\eta/2RT) - exp(-\mathcal{F}\eta/2RT)]. \quad (5.204)$$

Dar deoarece

$$\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sinh x \quad (5.205)$$

rezultă că:

$$i = 2i_0 \sinh\frac{\mathcal{F}\eta}{2RT}. \quad (5.206)$$

Dacă factorul de simetrie $\beta = 1/2$, bariera este simetrică şi curba $i$-$\eta$ va fi şi ea simetrică (fig. 5.44 *b*); valori absolute egale ale supratensiunii de ambele părţi ale lui zero vor produce curenţi egali şi reciproc: densităţi de curent egale de oxidare şi reducere vor cauza supratensiuni egale. Dacă însă factorul de simetrie diferă de 1/2, curba $i$-$\eta$ nu mai este simetrică (fig. 5.44 a; $\beta = 0{,}6$).

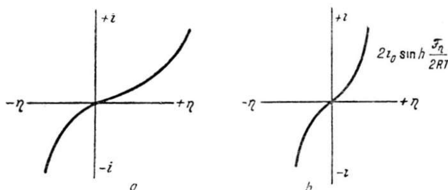



Fig. 5.44.

*a* — Dependenţa densităţii de curent de supratensiune; *b* — Reprezentarea funcţiei sin *h*.

Ecuaţia sin$h$ (5.206) are două cazuri limită interesante: cel al valorilor mari de supratensiune şi cel al valorilor $\eta$ mici.

La valori $\eta$ mari, în ecuaţia (5.204)

$$exp\,(\mathcal{F}\eta/2RT) \gg exp(-\mathcal{F}\eta/2RT) \tag{5.207}$$

şi cum $exp(-\mathcal{F}\eta/2RT)$ tinde spre zero, rezultă că

$$2\,\sin h\,\frac{\mathcal{F}\eta}{2RT} \simeq exp\,(\mathcal{F}\eta/2RT), \tag{5.208}$$

ceea ce conduce la următoarea formă a ecuaţiei Butler-Volmer:

$$i \simeq i_0\,exp\,(\mathcal{F}\eta/2RT). \tag{5.209}$$

La valori $\eta$ mici, $\mathcal{F}\eta/2RT \ll 1$, se poate face aproximaţia:

$$\sin h\,\frac{\mathcal{F}\eta}{2\,RT} \simeq \frac{\mathcal{F}\eta}{2\,RT}, \tag{5.210}$$

astfel că ecuaţia Butler-Volmer devine:

$$i = i_0\,\frac{\mathcal{F}\eta}{2\,RT}. \tag{5.211}$$

Ce valori numerice corespund celor două limite? Să considerăm mai întîi aproximaţia

$$exp\,(\mathcal{F}\eta/2RT) \gg exp\,(-\mathcal{F}\eta/2RT) \tag{5.207}$$

şi să presupunem că membrul drept este mai mic decît 1% din valoarea membrului stîng. În acest caz,

$$\frac{\mathcal{F}\eta}{RT} > 2\,\ln 10, \tag{5.212}$$

sau

$$\eta > 0{,}116\ \text{V}, \tag{5.213}$$

deoarece $2{,}303\ RT/\mathcal{F} = 0{,}058$ V, la $T = 298\,°$K. Deci, atunci cînd potenţialul interfacial $\Delta\phi$ depăşeşte cu cel puţin 0,12 V potenţialul de echilibru $\Delta\phi_e$ în procesele de transfer monoelectronic se poate face uz de aproximaţia exponenţială dintre $i$ şi $\eta$, cu o valabilitate de 99%.

Referitor la limita inferioară a lui $\eta$, să considerăm cazul cînd

$$\frac{\mathcal{F}\eta}{RT} < \frac{1}{5} \tag{5.214}$$

şi, dacă $T = 298$ K, $\eta < 0{,}01$ V. Prin urmare aproximaţia liniară pentru dependenţa $\eta$-$i$ este justificată la supratensiuni egale sau mai mici de 0,01V.

Să revenim la forma generală a ecuaţiei Butler-Volmer, în presupunerea $\overleftarrow{i} \gg \overrightarrow{i}$ ($\eta > 0{,}12$ V). Neglijînd termenul care exprimă viteza de reducere, se ajunge la relaţia:

$$i \simeq i_0\,exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT]. \tag{5.215}$$

Pentru avantaje de reprezentare grafică este utilă transformarea ei într-o formă logaritmică. În acest caz se obţine:

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}}\ln i_0 + \frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}}\ln i, \tag{5.216}$$

sau încă:

$$\eta = -\frac{2{,}303 \cdot 0{,}058}{1-\beta}\lg i_0 + \frac{2{,}303 \cdot 0{,}058}{1-\beta}\lg i. \tag{5.217}$$

Dacă $T = 298\,^{\circ}\mathrm{K}$. Noua formă de exprimare a legăturii dintre $\eta$ şi $i$ sau între $\Delta\phi$ şi $i$ ($\Delta\phi_e$ este constant) constituie o liniarizare deseori utilizată în cinetica electrochimică. Reprezentările $\eta$-lg $i$ (fig. 5.45) se mai numesc şi reprezentări T a f e l, în memoria celui care a descoperit cel dintîi, pe baze empirice, relaţia liniară dintre supratensiune şi logaritmul densităţii de curent. Ele permit determinarea grafică a densităţii de curent de schimb $i_0$ şi a coeficientului de schimb $\beta$, în cazul particular al reacţiilor de transfer monoelectronic desfăşurate într-o singură etapă.

S-a menţionat că diferenţa de potenţial absolută $\Delta\phi$ de-a curmezişul stratului dublu nu este măsurabilă. Se pune atunci întrebarea dacă şi $\eta$ este sau nu măsurabil experimental, deoarece el este egal cu diferenţa $\Delta\phi - \Delta\phi_e$. În principiu problema se aseamănă cu aceea ridicată de măsurarea potenţialului unui electrod, care se poate rezolva recurgînd la încă un electrod sau interfaţă, de referinţă; în acest caz se pot măsura doi parametri: modificare de potenţial a electrodului studiat şi valoarea relativă a potenţialului de electrod faţă de electrodul de referinţă. Un asemenea sistem de doi electrozi este adecvat pentru măsurători de potenţiale de echilibru relative.

Pentru determinarea experimentală a supratensiuii, sistemul cu doi electrozi nu este suficient şi trebuie întrodus un al treilea electrod, numit electrod auxiliar sau contraelectrod. Electrodul de studiat este conectat în două circuite diferite: unul de polarizare, în care se asociază cu electrodul auxiliar şi unul de măsurare a diferenţei de potenţial, cînd se asociază cu electrodul de referinţă; cu ajutorul celui dintîi circuit se modifică după dorinţă potenţialului electrodului studiat, iar cu al doilea se obţin valorile particulare ale potenţialului, raportate mereu la electrodul de referinţă sau standard. Cînd prin circuitul de polarizare nu se scurge nici un curent şi deci interfaţa electrodului de studiat se găseşte la echilibru, *FEM* a circuitului de măsurare se exprimă cu egalitatea:

$$E_e = \Delta\phi_e + \Delta\phi_{contact} + \Delta\phi_{ref}, \tag{5.218}$$

unde $\Delta\phi_{contact}$ şi $\Delta\phi_{ref}$ reprezintă potenţialele de la contactul metal-metal şi cel de la interfaţa elec-

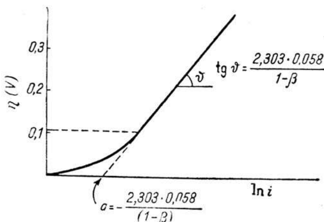



Fig. 5.45. Reprezentare T a f e l.

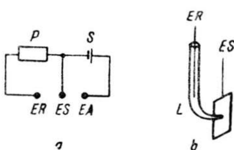



Fig. 5.46.

*a* — Sistem de 3 electrozi utilizat pentru măsurarea supratensiunii; *b* — capilară L u g g i n; *P* — potențiometru sau voltmetru; *S* — sursă de curent continuu; *ER, ES, EA*—electrozii de referință, de studiat și auxiliar; *L* — capilară L u g g i n.

trodului de referință. Dacă prin circuitul de polarizare se trece un curent de intensitate *I* potențialul electrodului de studiadiat se modifică de la $\Delta\phi_e$ la $\Delta\phi$, iar prin electrolit apare o cădere de potențial cauzată de rezistența sa interioară *R*. Deoarece $\Delta\phi_{contact}$ și $\Delta\phi_{ref}$ se pot considera constante, avînd în vedere faptul că prin circuitul de măsură nu se scurge nici un curent, noua forță electromotoare măsurată va fi:

$$E = \Delta\phi + \Delta\phi_{contact} + \Delta\phi_{ref} - IR. \quad (5.219)$$

Comparînd cele două egalități rezultă că

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e = (E - E_e) + IR. \quad (5.220)$$

Contribuția produsului *IR* poate fi eliminată practic prin minimizarea rezistenței *R* (soluție de electrolit cu mare conductibilitate electrică) și folosind un contact cît mai apropiat între electrodul de referință și cel studiat, cu ajutorul capilarei L u g g i n (fig. 5.46).

### 5.4.6 CÎTEVA DETALII REFERITOARE LA ECUAȚIA BUTLER-VOLMER

La stabilirea ecuației (5.203) s-au făcut unele aproximări, asupra cărora este momentul să revenim. Ele privesc diferența de potențial din zona interfacială, concentrația speciei reactante și factorul de simetrie.

În legătură cu diferența de potențial ce trebuie să figureze în ecuația lui B u t l e r - V o l m e r, trebuie mai întîi localizate particulele reactante supuse transferului de sarcină. Pentru aceasta se poate presupune că de exemplu în reacția de reducere $A^+ + e^- \rightarrow D$, ionii $A^+$ se găsesc în planul H e l m h o l t z exterior (*PHE*) definit de locul geometric al centrelor ionilor $A^+$ hidratați, aflați, în contact cu suprafața hidratată a electrodului. În absența adsorbției de contact, căderea de potențial dintre metal și *PHE*, simbolizată cu $\phi_1$, este liniară (fig. 5.47). Această cădere de poten-

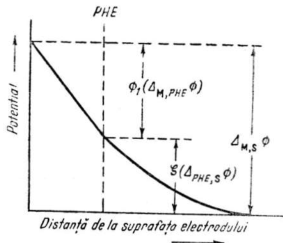



Fig. 5.47. Diferența de potențial de-a curmezișul interfeței metal-soluție.

țial trebuie să figureze în expresia densității de curent de schimb $i_0$, deoarece în transferul de electron vor fi implicați predominant ionii cei mai apropiați de electrod. Prin urmare în ecuația (5.198) în locul căderii de potențial $\Delta\Phi_e = (\Delta_{M,S}\Phi_e)$ va figura $\Phi_1 (= \Delta_{M,PHE}\Phi_e)$. Evident $\Phi_1$ nu reprezintă căderea de potențial intern totală dintre metal și volumul soluției, deoarece trebuie să i se mai adauge căderea de potențial din zona difuză G o u y-C h a p m a n, simbolizată prin $\zeta (= \Delta_{PHE,S}\Phi_e)$ (potențial electrocinetic).

Din cauza căderii de potențial $\Delta_{PHE,S}\Phi_e (= \zeta)$, concentrația speciei reactante $A^+$ la interfață, nu va fi egală cu aceea din volumul soluției $c^v_{A^+}$. Acceptînd o distribuție de echilibru de tip B o l t z m a n n, cele două concentrații se pot corela prin ecuația :

$$c^s_{A^+} = c^v_{A^+} \exp(-W_{el}/RT), \qquad (5.221)$$

unde $c^s_{A^+}$ reprezintă concentrația speciei $A^+$ la suprafața electrodului ($PHE$) iar $W_{el}$ travaliul electric cheltuit cu aducerea unui mol de ioni $A^+$ din volumul soluției la interfață sub diferența de potențial $\zeta (= \Delta_{PHE,S}\Phi_e)$. În cazul general al unui ion de sarcină $z^+$, travaliul electric valorează :

$$W_{el} = z \mathcal{F} \Delta_{PHE,s}\Phi_e = z \mathcal{F} \zeta. \qquad (5.222)$$

Ținînd seamă de cele arătate în legătură cu potențialul și concentrația speciei reactive $A^{z+}$ de la interfață, expresia densității de curent de schimb devine :

$$i_0 = \vec{k}_0 \mathcal{F} c^v_{A^{z+}} \exp(-z \mathcal{F} \Delta_{PHE,s}\Phi_s/RT) \exp(-\beta \mathcal{F} \Delta_{M,PHE}\Phi_e/RT), \qquad (5.223)$$

dar întrucît

$$\Delta_{M,PHE}\Phi_e = \Delta\Phi_e - \Delta_{PHE,s}\Phi_e \qquad (5.224$$

mai rezultă că :

$$(i_0)_{real} = (i_0)_{ideal} \exp[(-\mathcal{F} \Delta_{PHE,s}\Phi_e/RT)(z - \beta)], \qquad (5.225)$$

dacă se consideră că egalitatea (5.198) exprimă valoarea $(i_0)_{ideal}$. Pe lîngă valoarea net diferită a lui $(i_0)_{real}$ față de cea obișnuită pe baza aproximărilor simplificatoare de la secțiunea 5.4.4, se constată că densitatea de curent de schimb reală devine și dependentă de concentrație, din cauza dependenței de concentrație a potențialului $\Delta_{PHE,s}\Phi$.

Trebuie să se menționeze aici că meritul de a fi atras atenția cel dintîi asupra efectului pe care-l are structura stratului dublu asupra cineticii de electrod, revine marelui electrochimist contemporan F r u m k i n.

Să revenim acum la factorul de simetrie $\beta$ și să încercăm adîncirea înțelegerii lui. Supratensiunea și factorul de simetrie constituie parametri de interes particular în ecuația lui B u t l e r-V o l m e r. Dar, pe cînd $\eta$ este o mărime ce poate fi modificată în mod deliberat de experimentator, $\beta$ constituie o caracteristică intrinsecă a unei reacții de transfer date, la o interfață determinată ; el determină fracțiunea de energie electrică, rezultată prin deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru, care afectează viteza reacției electrochimice. Din datele tabelului 5.16 rezultă că valorile experimentale ale factorului de simetrie sînt în general apropiate de 0,5.

**Valori ale lui β pentru cîteva reacții**

| Metalul | Reacția | Valoarea lui β |
|---|---|---|
| Pt | $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ | 0,58 |
| Pt | $Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow Ce^{3+}$ | 0,75 |
| Hg | $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$ | 0,42 |
| Hg | $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ | 0,50 |
| Ni | $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ | 0,58 |
| Ag | $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$ | 0,55 |

Ca bază de discuție să alegem reacția de reducere a ionului hidroniu ($H^{+}-H_2O$):



$$M(e^{-}) + H^{+} - H_2O \rightarrow MH + H_2O \qquad (5.XXXIV)$$

unde $M(e^{-})$ reprezintă electronul din rețeaua metalică. Se observă că reacția de reducere necesită ruperea legăturii dintre $H^{+}$ și $H_2O$ și crearea legăturii adsorbtive dintre M și H. Să neglijăm în primă instanță crearea legăturii M—H și să ne ocupăm de întinderea și apoi ruperea legăturii $H^{+}-H_2O$, reprezentînd energia potențială în funcție de distanța legăturii, cu ajutorul ecuației lui M o r s e, scrisă pentru disocierea unei molecule biatomice (fig. 5.48) cu care asimilăm sistemul $H^{+}-H_2O$:

$$U = D\left(1 - e^{-a\Delta x}\right)^2 \qquad (5.226)$$

unde $U$ este energia potențială; $D$ energia de disociere; $\Delta x = x - x_e$ distanța care separă frgamentele sistemului față de poziția de echilibru $x_e$, iar $a$ o constantă. Evident, atunci cînd legătura s-a rupt, $\Delta x \rightarrow \infty$, $exp\,(-a\Delta x) \rightarrow 0$ și $\Delta = D$.

Să continuăm discuția, luînd acum în considerare formarea legăturii M—H și ignorînd disocierea sistemului $H^{+}-H_2O$. În acest caz curba M o r s e se trasează pentru apropierea atomului H de centrul de adsorbție M al metalului (fig. 5.49).

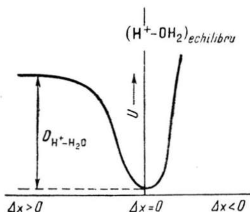



Fig. 5.48. Variația energiei potențiale cu distanța dintre $H^{+}$ și $H_2O$. (Asimilare cu o moleculă biatomică în fază gazoasă).

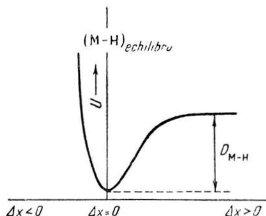



Fig. 5.49. Variația energiei potențiale la formarea legăturii M—H.

Compunerea celor două curbe M o r s e (fig. 5.50) ar reprezenta procesul simultan de rupere a legăturii $H^+—H_2O$ şi de formare a legăturii M—H ; o deosebită atenţie se cere la situarea nivelelor minime ale celor două curbe M o r s e. Ca reper se alege suprafaţa metalului, ştiind că distanţa minimă la aceasta a ionului hidroniu corespunde *PHE* şi cunoscînd distanţele internucleare din hidrurile metalice. Se observă că zona mijlocie a curbelor M o r s e reproduce profilul barierei de energie ce trebuie s-o escaladeze sistemul care reacţionează. Dar bariera astfel obţinută constituie o aproximare destul de grosieră a realităţii, deoarece ea nu are în vedere nici influenţa metalului asupra energiei potenţiale în cursul întinderii legăturii $H^+—H_2O$ şi nici efectul moleculelor de apă asupra energiei, la formarea sistemului M-H. Compunerea curbelor M o r s e presupune că energia sistemului de 3 corpuri, M, $H^+$ şi $H_2O$ cu interacţiuni caracteristice, se poate obţine din două curbe care reprezintă interacţiuni dintre două corpuri. Luarea în considerare a efectelor datorate celui de al 3-lea corp (atom) asupra energiei sistemului, conduce la o coborîre a energiei în toate configuraţiile în special în zona intersecţiei curbelor M o r s e şi la o rotunjire a vîrfului barierei de energie.

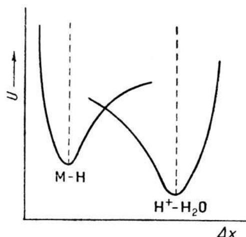


Fig. 5.50. Compunerea curbelor M o r s e pentru sistemele M—H şi $H^+$-$H_2O$.

Curbele M o r s e menţionate pentru ilustrarea calculului energiei de interacţiune dintre reactanţi şi produşi de reacţie, pot servi şi ca bază pentru un nou gen de interpretare a factorului de simetrie. Spre deosebire de definiţia anterioară, conform căreia β este măsurat de cîtul dintre parcursul de-a lungul coordonatei de reacţie pînă la starea activată şi parcursul de-a lungul coordonatei de reacţie de la starea iniţială pînă la cea finală a reacţiei, noua definiţie se bazează pe înclinările relative ale curbelor M o r s e care reprezintă energiile particulelor. În acest scop se folosesc liniarizări ale curbelor M o r s e (liniile întrerupte din figura 5.51).

Să revenim la reacţia de reducere a ionului hidroniu şi să analizăm efectul pe care-l are asupra ei aplicarea diferenţei de potenţial $\Delta\phi$ de-a curmezişul interfeţei. Potenţialul nu va influenţa produşii de reacţie şi deci nici curba M o r s e corespunzătoare întinderii legăturii M—H, deoarece sistemul M—H + $H_2O$ este neîncărcat electric. Nu la fel se întîmplă cu reactanţii, unde atît energia legăturii $H^+—H_2O$ cît şi energia electronului din reţeaua metalică sînt modificate la aplicarea potenţialului $\Delta\phi$, mai puternic în cazul electronului decît pentru sistemul $H^+$-$H_2O$.

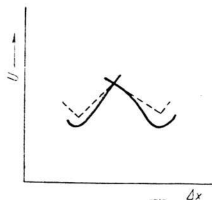


Fig. 5.51. Liniarizarea curbelor M o r s e duce la o formă simplificată a lor, utilizabilă în apropximări destul de apropiate de realitate.

Variaţia totală de energie, exprimată pentru molul de sistem $M(e) + H^+ \rightarrow H_2O$ este egală cu produsul $\mathcal{F}\,\Delta\phi$ şi se poate observa grafic prin deplasarea pe verticală a curbei M o r s e liniarizate (fig. 5.52). Raţionamentul se poate aplica oricărei variaţii de potenţial, nu numai celei de la valoarea ipotetică nulă

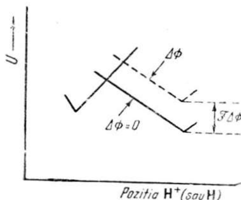



Fig. 5.52. Deplasarea curbei M o r s e liniarizate în prezența diferenței de potențial ΔØ.

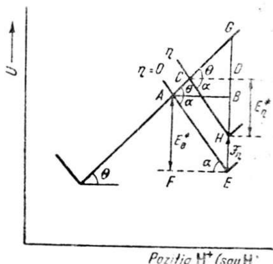



Fig. 5.53. Modificarea energiei de activare în urma deplasării verticale a curbei M o r s e liniarizate.

($\Delta\phi = 0$) la valoarea oarecare $\Delta\phi$. Astfel, dacă potențialul se modifică de la valoarea $\Delta\phi_e$ la valoarea $\Delta\phi$, deplasarea curbei M o r s e din poziția inițială (corespunzătoare la $\Delta\phi_e$) valorează $\mathfrak{F}(\Delta\phi - \Delta\phi_e) = \mathfrak{F}\eta$.

Ca o consecință a deplasării verticale a curbei M o r s e liniarizate, energia de activare pînă la complexul critic, care constituie factorul principal pentru fixarea vitezei de reacție, va fi schimbată de la valoarea $E_e^{\neq}$ la valoarea $E_\eta^{\neq}$. Diferența $\Delta E^{\neq}$ dintre cele două energii rezultă din energia electrică $\mathfrak{F}\eta$ investită în reacție. Relația dintre cele două mărimi se poate stabili pe cale geometrică, utilizînd reprezentarea grafică din figura **5.53**.

Din triunghiurile egale $AEF$ și $ABE$ se obține:

$$AB = EF = \frac{E_e^{\neq}}{\text{tg}\,\alpha}, \tag{5.227}$$

iar din triunghiul $ABG$ avem:

$$AB = \frac{EG - E_e^{\neq}}{\text{tg}\,\theta}. \tag{5.228}$$

Comparînd cele două expresii ale lui $AB$, obținem:

$$E_e^{\neq} = \frac{\text{tg}\,\alpha}{\text{tg}\theta}\left(EG - E_e^{\neq}\right). \tag{5.229}$$

Din triunghiul $CDH$ rezultă:

$$CD = \frac{E_\eta^{\neq}}{\text{tg}\,\alpha}, \tag{5.230}$$

iar din triunghiul $CDG$ avem

$$CD = \frac{GH - E_\eta^{\neq}}{\text{tg}\,\theta}, \tag{5.231}$$

de unde:

$$E_{\eta}^{\neq} = \frac{\text{tg}\ \alpha}{\text{tg}\ \theta}\left(GH - E_{\eta}^{\neq}\right). \tag{5.232}$$

Exprimînd diferența $E_e^{\neq} - E_{\eta}^{\neq}$ dintre energiile de activare cu ajutorul ecuațiilor (5.229) și (5.232), se obține:

$$\Delta E^{\neq} = E_e^{\neq} - E_{\eta}^{\neq} = \frac{\text{tg}\ \alpha}{\text{tg}\ \theta}\left(EG - E_e^{\neq}\right) - \left(GH - E_{\eta}^{\neq}\right), \tag{5.233}$$

$$\Delta E^{\neq} = \frac{\text{tg}\ \alpha}{\text{tg}\ \theta}(EG - GH) - \left(E_e^{\neq} - E_{\eta}^{\neq}\right),$$

$$\Delta E^{\neq} = \frac{\text{tg}\ \alpha}{\text{tg}\ \theta}\left(\mathcal{F}\eta - \Delta E^{\neq}\right),$$

sau

$$\Delta E^{\neq} = \frac{\text{tg}\ \alpha}{\text{tg}\ \alpha + \text{tg}\ \theta}\mathcal{F}\ \eta. \tag{5.233 a}$$

Deci, variația energiei de activare constituie o fracțiune din travaliul $\mathcal{F}\eta$, deoarece raportul $\text{tg}\ \alpha/(\text{tg}\ \alpha + \text{tg}\ \theta)$ este o mărime subunitară. Această fracțiune are caracteristicile factorului de simetrie, cu care se va identifica:

$$\beta = \frac{\Delta E^{\neq}}{\mathcal{F}\ \eta} = \frac{\text{tg}\ \alpha}{\text{tg}\ \alpha + \text{tg}\ \theta}. \tag{5.234}$$

Evident relația dintre $\Delta E^{\neq}$ și travaliul electric $\mathcal{F}\eta$ investit în interfață, $\Delta E^{\neq} = \beta\mathcal{F}\eta$, nu aduce nimic nou față de cele întîlnite în secțiunea 5.4.4. Teoria din prezenta secțiune contribuie doar la lărgirea cunoștințelor asupra noțiunii de factor de simetrie. Deoarece $\beta$ este exprimat cu ajutorul coeficienților unghiulari $\alpha$ și $\beta$ corespunzători curbelor Morse liniarizate ale reactanților și respectiv produșilor de reacție, se stabilește o legătură între el și mărimi moleculare specifice reacției de electrod.

Factorul de simetrie este fără îndoială un parametru care deține un rol central în cinetica de electrod și în același timp o mărime fundamentală în teoria transferului de sarcină la interfață, deoarece exprimă legătura dintre cinetica electrochimică și fizica stării solide.

Atunci cînd energia de activare la echilibru $E_e^{\neq}$ este mare, ceea ce corespunde unor reacții de electrod avînd valori mici ale densității de curent de schimb $i_0$, pantele curbelor Morse liniarizate și deci $\beta$ nu se modifică simțitor cu supratensiunea. Variații ale lui $\beta$ survin în reacțiile care au energii de activare $E_e^{\neq}$ mici și densități de curent de schimb, $i_0$, mari; la limita valorilor foarte mari de supratensiune, $\beta \to 0$.

### 5.4.7 DESPRE TRANSFERUL ELECTRONULUI PRIN INTERFAȚĂ

S-a menționat că transportul ionilor spre interfața electrod/electrolit este o condiție necesară pentru desfășurarea procesului de transfer de sarcină. Această mișcare dirijată a ionilor este necesară dar nu și suficientă, deoarece transferul de sarcină cere și transferul electronului de-a curmezișul interfeței. Despre condițiile în care electronul poate părăsi suprafața metalului și bariera energetică ce stă în calea acestei mișcări va fi vorba în secțiunea prezentă. Elucidarea faptelor ne va obliga la o scurtă incursiune în descrierea proprietăților electronilor.

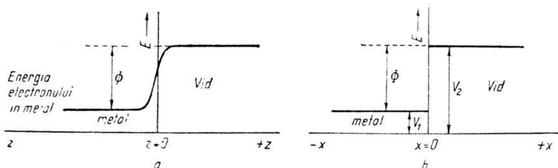



Fig. 5.54. Saltul de potenţial la traversarea suprafeţei metalului (*a*) se poate reprezenta cu destulă precizie printr-o treaptă de potenţial (*b*). Φ reprezintă travaliul de extracţie al electronului.

De cîţiva ani încoace, mai exact de prin 1966 a devenit o sarcină uşoară demonstrarea faptului că în transferul de sarcină electronii nu pot escalada bariera energetică dintre metal şi mediul ambiant, aşa cum se întîmplă în emisiunea termoionică; curenţii observaţi pe electrozi la temperatura ordinară sînt mult prea mici. Electronii sar peste bariera energetică de la interfaţă cu viteze apreciabile, determinînd curenţi intenşi, numai la temperaturi ridicate. Se pune deci întrebarea cum pot străbate electronii bariera de potenţial peste care sînt incapabili să sară? Un răspuns la această problemă se primeşte dacă se analizează interfaţa metal/vid.

Să considerăm că în interiorul fazei metalice ($x < 0$) energia potenţială a electronului este $V_1$ şi că în vid ($x > 0$) ea valorează $V_2 > V_1$, (fig. 5.54). Energia totală $E_1$ a electronului în metal este:

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m} + V_1, \tag{5.235}$$

iar în vid:

$$E_2 = \frac{p_2^2}{2m} + V_2, \tag{5.235 a}$$

unde $p$ reprezintă cantitatea de mişcare a electronului, iar $m$ masa lui.

Atîta timp cît nu există absorbţie sau emisie de radiaţie, energia totală a electronului trebuie să fie aceeaşi de ambele părţi ale barierei de potenţial. Deci,

$$E_1 = E_2, \tag{5.236}$$

sau

$$\frac{p_2^2}{2m} = \frac{p_1^2}{2m} - (V_2 - V_1). \tag{5.237}$$

Dacă se presupune că energia cinetică $\frac{p_1^2}{2m}$ a electronului în metal este inferioară barierei de energie $V_2 - V_1$, legile clasice prevăd imposibilitatea escaladării de către electron a barierei de potenţial Dacă escaladarea ar fi posibilă, ar urma că $p_2^2/2m < 0$; cum $p_2^2$ nu poate fi negativ ar urma că masa $m$ a electronului este negativă, ceea ce constituie un rezultat imposibil din punct de vedere clasic.

Pe baza legilor mecanicii cuantice, situaţia electronului trebuie analizată sub aspectul amplitudinii de probabilitate. Probabilitatea localizării electronului în vid este egală cu patratul valorii absolute a amplitudinii $\psi_2$ în vid. La rîndul său amplitudinea $\psi_2$ variază proporţional astfel:

$$\psi_2 \sim exp\left\{-\frac{i}{h}\left[\left(\frac{p_2^2}{2m}+V_2\right)t-p_2x\right]\right\} \tag{5.238}$$

şi, pentru a evalua exponenţiala, trebuie cunoscut $p_2^2$. Dar s-a arătat că, aplicînd legea conservării energiei, $p_2^2/2m$ este negativ dacă $p_1^2/2m < V_2 - V_1$. Or, cum numitorul $2m$ este pozitiv, rezultă că $p_2^2$, momentul electronului în vid, este negativ. Să reamintim că valoarea negativă a patratului unei mărimi înseamnă că mărimea este imaginară şi deci egală cu produsul dintre o mărime reală şi $i(=\sqrt{-1})$. Folosind simbolul $p_2'$ pentru partea reală a momentului electronului, se poate scrie:

$$p_2 = i\,p_2'. \tag{5.239}$$

Înlocuind în (1.238) şi restrîngînd relaţia numai la variaţia spaţială a lui $\psi_2$, adică la funcţia care exprimă dependenţa lui $\psi_2$ de distanţa $x$ de la interfaţa metal-vid, rezultă:

$$\psi_2 \sim exp(-p_2'x/h). \tag{5.240}$$

Toate mărimile exponenţialei astfel obţinute sînt reale şi deci dependenţa spaţială a lui $\psi_2$ a devenit şi ea reală. Aceasta denotă că probabilitatea localizării electronului în vid este finită şi prin urmare că reacţia de transfer de sarcină devine posibilă şi prin bariera de energie potenţială; chiar dacă electronul, considerat ca particulă elementară clasică, nu posedă energia suficientă pentru a sălta peste bariera de potenţial; graţie proprietăţilor sale ondulatorii, este capabil să traverseze bariera printr-un tunel imaginar. Probabilitatea de traversare prin efect tunel $P_t$, este deci:

$$P_t = |\psi^2| = exp(-2p_2'x/h) \tag{5.241}$$

şi, scade exponenţial cu distanţa $x$ de la electrod (fig. 5.55).

Efectul tunel este de importanţă fundamentală nu numai în emisia la rece a electronilor la interfaţa metal/vid. El are o semnificaţie deosebită şi în reacţiile de transfer electronic la interfaţa metal/soluţie, în dioda tunel E s a k i ş.a.

Traversarea barierei energetice prin efect tunel nu se poate efectua decît în cazul cînd energia electronului la intrarea în tunel este egală sau superioară energiei sale la ieşirea din tunel.

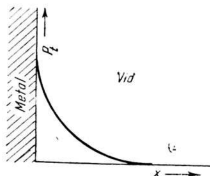


Fig. 5.55. Variaţia exponenţială a probabilităţii $P_t$ cu distanţa de la suprafaţa metalului.

Energia $E_M$ la intrarea în tunel este egală cu travaliul de extracţie $\Phi$,

$$E_M = \Phi, \tag{5.242}$$

măsurat de lucrul mecanic cheltuit cu aducerea electronului de la infinit, în vid, pe nivelul F e r m i al metalului. Spre deosebire

de $E_M$, evaluarea energiei totale a electronului de partea soluţiei, $E_s$ nu este aşa de simplă. Ea se defineşte prin travaliul cheltuit cu aducerea electronului de la infinit pe nivelul energetic al ionului hidratat care se reduce (de exemplu protonul hidratat) şi se compune aditiv din entalpia de adsorbţie $\Delta H_{ads}$ a ionului redus (de exemplu H), energia de interacţiune $R$ cu atomii de oxigen aparţinînd moleculelor de apă învecinate, energia de ionizare $I$ şi energia de hidratare $L$:

$$E_s = -\Delta H_{ads} - R + I + L$$
$$E_s = (I + L) - (R + \Delta H_{ads}). \qquad (5.243)$$

Deoarece nivelul $E_s$ este egal sau inferior lui $E_M$, rezultă că:

$$\Phi \leqslant E_s, \qquad (5.244)$$

de unde:

$$R + \Delta H_{ads} \leqslant I + L - \Phi. \qquad (5.245)$$

Traversarea prin efect tunel este posibilă nu numai în sensul metal→ion ci şi în sens contrar, de la un donor de electron (de exemplu atom de hidrogen care se oxidează) către metal. De astă dată condiţia se modifică devenind:

$$R + \Delta H_{ads} \geqslant I + L - \Phi. \qquad (5.246)$$

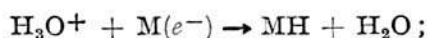
Evident transferul prin efect tunel presupune nivele de energie vacante, pe care electronul transferat să se poată aşeza fără a contraveni principiului lui P a u l i. Astfel, în protonul hidratat toate nivelele pe care electronul transferat de la metal prin efect tunel s-ar putea aşeza, sînt ocupate. Efectul tunel devine numai atunci posibil cînd legătura $H^+ - H_2O$ se întinde în aşa măsură încît un nivel acceptor de electron să devină vacant. În această concepţie deci, transferul de sarcină depinde de mişcarea conjugată a protonului şi a electronului, angajaţi în interacţiuni specifice cu molecula de apă şi respectiv cu metalul electrodului.

### 5.4.8 REACŢII DE ELECTROD ÎN MAI MULTE ETAPE

În secţiunile 5.4.1—5.4.6 s-a vorbit numai despre procesele de electrod simple, care constau dintr-o singură etapă de transfer electronic. În prezenta secţiune analiza asupra reacţiilor de electrod se va extinde şi la cazul, mult mai frecvent, al transferului de sarcină în mai multe etape. Aceasta este deosebit de necesară pentru înţelegerea unor procese electrochimice importante întîlnite la generarea energiei electrice, la depunerea metalelor şi a aliajelor, la electrosinteză, la coroziune şi pasivare sau la fenomenul de electrocataliză, extrem de răspîndit.

### 5.4.8.1 Generalități

Să considerăm reacția de reducere a ionilor hidrogen în soluție apoasă. După o analiză atentă a faptelor, se poate stabili că reacția constă din următoarea succesiune de etape:
— difuzia ionilor $H_3O^+$ din volumul soluției, la *PHE* al electrodului;
— descărcarea ionilor $H_3O^+$ prin transfer de sarcină:



$$H_3O^+ + M(e^-) \rightarrow MH + H_2O;$$

— formarea de molecule $H_2$ pe electrod: $2\,MH \rightarrow 2M + H_2$ și
— formarea bulelor și degajarea în atmosferă a hidrogenului.
Evident, etapa de transfer de sarcină este esențială în desfășurarea procesului și viteza sa poate fi determinantă pentru viteza procesului global, dar experiența nu ne permite ignorarea celorlalte etape și, în anumite condiții, fiecare din ele poate deveni determinantă de viteză pentru procesul global.

La abordarea reacțiilor de electrod complexe este intuitivă examinarea prealabilă a problemei formării cozilor sau a șirurilor de așteptare. Să presupunem o casă de bilete a unui cinematograf, spre care se îndreaptă oamenii ce intenționează să vizioneze filmul programat; la casa de bilete spectatorii obțin bilete și informațiile solicitate. Este evident că dacă viteza de sosire a spectatorilor depășește viteza de deservire, are loc formarea unei cozi sau șir de așteptare.

Fenomenul nu este izolat deoarece șirurile de așteptare se întîlnesc la casele de bani ale magazinelor, în fața semafoarelor ce dirijează circulația (și oameni și autovehicule), în sălile de așteptare ale cabinetelor medicale, în unitățile industriale de asamblare a unor componente, etc. În toate exemplele citate se observă afluența unor elemente către un centru de deservire, unde efectuarea serviciilor cerute necesită un anumit timp, responsabil eventual de formarea unei cozi. Observarea atît de frecventă a acestui fenomen, sub diverse ipostaze, a determinat elaborarea unei „erorii a cozilor" sau a „timpului de așteptare", avînd ca obiect corelarea mărimii cozilor cu viteza de sosire și cea de deservire și urmărind minimizarea sau eliminarea șirurilor de așteptare. Pentru aceasta se cere o atentă cercetare a centrului de deservire, care în general este destul de complex; aproape invariabil el este constituit din subcentre. De exemplu un aeroport intermediar poate fi asimilat cu un centru de deservire a avioanelor aflate în tranzit, alcătuit din următoarele subcentre: pistă de aterizare — decolare, ghișeu de taxare, serviciu de descărcare și încărcare a pasagerilor și a fractului, de alimentare a avionului cu combustibil etc. De fiecare dată cînd centrul de deservire conține mai multe subcentre, se pune întrebarea: care din subcentre poartă responsabilitatea principală pentru formarea cozii? Sau cu alte cuvinte, care din subcentre determină viteza globală de deservire a centrului?

Așa cum a fost prezentat, fenomenul formării cozilor poate fi util pentru analizarea proceselor de electrod. Considerînd interfața încărcată metal-soluție drept un centru de deservire al electronilor care se scurg spre ea dinspre metal pentru a participa la reacția de reducere catodică, aceasta din urmă se poate asimila cu seria de subcentre de deservire a electronilor. Dificultăți de „deservire", cum ar fi condiționările impuse de exemplu procesului de transfer prin efect tunel, pot determina formarea de cozi de electroni pe electrod, ceea ce se soldează cu mărirea excesului de sarcini $q_M$ de pe electrod și deci cu deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru. Prin urmare, supratensiunea $\eta$ este cauzată de șirul de electroni format pe electrod.

Analog centrului complex de deservire, alcătuit din subcentre, reacția de electrod este compusă dintr-o serie de etape elementare, cărora le revine rolul de subcentre de deservire. Înțelegerea acestui fapt și cunoașterea modului în care este posibil controlul factorilor care determină formarea cozilor de electroni, oferă posibilitatea experimentatorului de a stăpîni sau chiar micșora supratensiunea $\eta$.

### 5.4.8.2 Ecuația cinetică a unei reacții în mai multe etape

Reacția de electrod în mai multe etape se poate asemăna cu un rezistor, a cărui rezistență faradaică este compusă din suma rezistențelor corespunzătoare rezistorilor elementari (fig. 5.56). Într-un asemenea circuit conductibilitatea globală respectiv rezistența globală este dată într-o primă

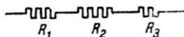



Fig. 5.56. Rezistența totală a unei reacții de electrod.

aproximație de conductibilitatea cea mai mică, respectiv de rezistența cea mai mare. Din relația (5.211) rezultă că rezistența $R_{M,S} = (\partial\eta/\partial i)_{T, c_A+, c_D}$ a interfeței depinde de densitatea curentului de schimb $i_0$. Aplicînd aceasta la fiecare etapă în parte, se poate afirma că etapa avînd cea mai mare rezistență (sau cea mai mică conductibilitate) se caracterizează prin cea mai coborîtă valoare a densității de curent de schimb $i_0$. Prin urmare, curentul de schimb cel mai mic va determina curentul global al reacției de electrod. Cum la rîndul său $i_0$ este determinat de constanta de viteză $k_0$ și de concentrația speciei reactive, $c_R$, din etapa respectivă, rezultă că încetineala unei etape și deci caracterul ei determinant de viteză pot avea drept cauze valori mici ale lui $k_0$ și $c_R$.

Valori mari ale lui $i_0$ corespund unor supratensiuni coborîte. Ținînd seama de acest fapt, se poate afirma că supratensiunile tuturor etapelor pentru care densitățile de curent de schimb sînt mari, au valori neglijabile. Considerînd numai una din etape determinantă de viteză ($i_0$ mic și $\eta$ mare) și știind că mărimea lui $\eta$ constituie o măsură a depărtării de la starea de echilibru, se poate afirma că toate etapele $i$, pentru care $\eta_{i \neq r} \to 0$ sînt în stare de cuasi-echilibru. Deci existența unei singure etape determinante de viteză impune în mod virtual starea de echilibru pentru celelalte etape.

Revenind la formarea cozilor, se poate spune că într-o reacție în mai multe etape, etapa caracterizată prin cea mai coborîtă viteză de deservire (ceea ce echivalează cu minima conductivitate) va produce coada cea mai lungă și coada totală este un multiplu simplu al cozii de la etapa determinantă de viteză. Deci, în regim staționar, toate etapele se desfășoară cu viteza $i_r$ a etapei determinante de viteză, astfel că valoarea totală a curentului net este:

$$i = zi_r, \tag{5.247}$$

unde $z$ este numărul etapelor de transfer monoelectronic din reacția de electrod. Aici este bine să se menționeze că din punctul de vedere al fluxului de electroni prin interfață, fiecare etapă se poate considera paralelă cu celelalte (fig. 5.57). Deoarece

$$i_r = \vec{i}_r - \overleftarrow{i}_r,$$

rezultă că

$$i = z(\overleftarrow{i}_r - \vec{i}_r). \tag{5.248}$$

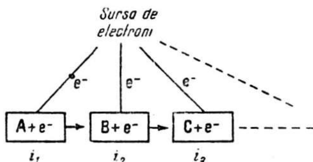
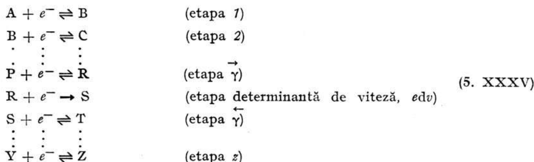



Fig. 5.57. La reacția în mai multe etape fiecare etapă se caracterizează prin propria valoare a densității de curent.

Pentru stabilirea ecuației cinetice a reacțiilor în mai multe etape, trebuie găsite expresiile densităților de curent $\vec{i}_r$ și $\overleftarrow{i}_r$. Să considerăm reacția de electrod care se desfă-

şoară în următoarea succesiune:



$$
\begin{array}{lll}
A + e^- \rightleftharpoons B & \text{(etapa 1)} & \\
B + e^- \rightleftharpoons C & \text{(etapa 2)} & \\
\vdots \quad \vdots \quad \vdots & & \\
P + e^- \rightleftharpoons R & \text{(etapa } \overrightarrow{\gamma}\text{)} & \\
R + e^- \rightarrow S & \text{(etapa determinantă de viteză, } edv\text{)} & (5.\ \mathrm{XXXV}) \\
S + e^- \rightleftharpoons T & \text{(etapa } \overleftarrow{\gamma}\text{)} & \\
\vdots \quad \vdots \quad \vdots & & \\
Y + e^- \rightleftharpoons Z & \text{(etapa } z\text{)} &
\end{array}
$$

transferul monoelectronic $R + e^- \rightarrow S$ constituie *edv* şi este precedat de alte $\overrightarrow{\gamma}$ etape de transfer electronic în sens catodic şi urmat de $\overleftarrow{\gamma}(= n - \overrightarrow{\gamma} - 1)$ etape de transfer electronic în sens anodic. Densitatea de curent $i_r$ a *edv* se exprimă cu ecuaţia B u t l e t—V o l m e r.

$$i_r = \mathcal{F}\overrightarrow{k}_{0,\mathrm{R}}\, c_{\mathrm{R}}\, exp(-\beta\, \mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT). \tag{5.193}$$

Întrucît specia R rezultă în urma unei serii de procese de transfer de sarcină, concentraţia $c_R$ va fi dependentă de potenţial. Dar orice etapă ce precede sau succede *edv* se găseşte într-o stare de cuasi-echilibru, ceea ce permite să se scrie:

$$\overrightarrow{i}_1 \simeq \overleftarrow{i}_1,$$

$$\overrightarrow{i}_z \simeq \overleftarrow{i}_z$$

şi prin urmare din egalitatea

$$\mathcal{F}\, \overrightarrow{k}_{0,1}\, c_A\, exp(-\beta\, \mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT) = \mathcal{F}\, \overleftarrow{k}_{0,1}\, c_B\, exp[(1-\beta)\, \mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT], \tag{5.249}$$

rezultă:

$$c_B = K_1 c_A exp(-\mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT) \tag{5.250}$$

unde $K_1 = \overrightarrow{k}_{0,1}/\overleftarrow{k}_{0,1}$.

În mod analog,

$$c_C = K_2 c_B\, exp\,(-\mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT) = K_1 K_2 c_A\, exp(-2\, \mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT), \tag{5.251}$$

$$c_D = K_3 c_C\, exp\,(-\mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT) = K_1 K_2 K_3 c_A\, exp(-3\, \mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT) \tag{5.252}$$

şi final:

$$c_R = \left(\prod_{i=1}^{\overrightarrow{\gamma}} K_i\right) c_A\, exp(-\overrightarrow{\gamma}\, \mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT). \tag{5.253}$$

Înlocuind valoarea lui $c_R$ în ecuaţia (5.193), se obţine:

$$\overrightarrow{i}_R = \mathcal{F}\, \overrightarrow{k}_{0,\mathrm{R}}\left(\prod_{i=1}^{\overrightarrow{\gamma}} K_i\right) c_A\, exp[-(\beta + \overrightarrow{\gamma})\, \mathcal{F}\, \Delta\Phi/RT)] = i'_{0,\mathrm{R}}\, exp[-(\beta + \overrightarrow{\gamma})\, \mathcal{F}\, \eta/RT, \tag{5.254}$$

unde $i'_{0,R}$ indică faptul că viteza este de astă dată raportată la concentrația de produs inițial A și nu R; evident,

$$i'_{0,R} = \mathfrak{F} \vec{k}_{0,R} \left( \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i \right) c_A \, exp \, [-(\beta + \vec{\gamma}) \, \mathfrak{F} \, \Delta\Phi_e / RT]. \tag{5.255}$$

Asemănător, viteza reacției inverse, anodice $S \rightarrow R + e^-$ se poate corela cu concentrația produsului final Z prin egalitățile:

$$\overleftarrow{i}_R = \mathfrak{F} \overleftarrow{k}_R \left( \prod_{i=z-\vec{\gamma}-1}^{z} K_i \right) c_z \, exp \, [(\overleftarrow{\gamma} + 1 - \beta) \, \mathfrak{F} \, \Delta\Phi / RT], \tag{5.256}$$

sau

$$\overleftarrow{i}_R = i'_{0,R} \, exp \, [(\overleftarrow{\gamma} + 1 - \beta) \, \mathfrak{F} \, \eta / RT], \tag{5.257}$$

unde

$$i'_{0,R} = \mathfrak{F} \overleftarrow{k}_{0,R} \left( \prod_{i=z-\vec{\gamma}-1}^{z} K_i \right) c_z \, exp \, [(\overleftarrow{\gamma} + 1 - \beta) \, \mathfrak{F} \, \Delta\Phi_e / RT]. \tag{5.258}$$

Introducînd valorile explicite ale lui $\vec{i}_R$ și respectiv $\overleftarrow{i}_R$ în (5.248) se ajunge la ecuația cinetică a reacției de electrod în mai multe etape:

$$i = z(\vec{i}_R - \overleftarrow{i}_R) = zi'_{0,R} \{ exp[(\overleftarrow{\gamma} + 1 - \beta) \, \mathfrak{F} \, \eta / RT] - exp[-(\vec{\gamma} + \beta) \, \mathfrak{F} \, \eta / RT) \} \tag{5.259}$$

sau

$$i = i_0 \{ exp[(\overleftarrow{\gamma} + 1 - \beta) \, \mathfrak{F} \, \eta / RT] - exp[-(\vec{\gamma} + \beta) \, \mathfrak{F} \, \eta / RT],$$

$$i = i_0 \{ exp(z - \vec{\gamma} - \beta) \, \mathfrak{F} \, \eta / RT] - exp[-(\vec{\gamma} + \beta) \, \mathfrak{F} \, \eta / RT], \tag{5.260}$$

deoarece $\overleftarrow{\gamma} = z - \vec{\gamma} - 1$ și

$$i_0 = zi'_{0,R}. \tag{5.261}$$

La supratensiuni mari cu $\eta \ll 0$. (reacția catodică netă) în egalitatea (5.260) se poate neglija cea dintîi exponențială; $\eta \gg 0$ (reacție anodică netă), se poate neglija cel de al doilea termen exponențial.

În domeniul micilor supratensiuni, ambii termenii exponențiali pot fi liniarizați prin dezvoltare în serie, cînd se obține:

$$i = zi'_{0,R} \left( \frac{z\mathfrak{F}}{RT} \eta \right) = i_0 \left( \frac{z\mathfrak{F}}{RT} \eta \right) \tag{5.262}$$

unde mereu $z = \overleftarrow{\gamma} + \vec{\gamma} + 1$.

Relațiile stabilite rămîn valabile și în cazurile cînd: *a* — înaintea sau și după *edv* au loc și etape chimice, fără transfer de sarcină și *b* — cînd *edv* este chimică și este precedată sau urmată de etape de transfer electronic. În cel de al doilea caz, numărul electronilor transferați după *edv* devine $z - \vec{\gamma}$; nu se va înregistra efect direct al potențialului asupra vitezei *edv*, ci numai indirect, exercitat asupra etapelor de transfer de sarcină ce preced *edv*.

### 5.4.8.3 Bariere de energie ale reacţiilor în mai multe etape

Fiecărei etape îi este asociată o barieră energetică. De aceea atunci cînd avem de-a face cu o serie de reacţii consecutive, în calea reacţiei va exista o serie de bariere consecutive (fig. 5.58). Să considerăm succesiunea de etape $A + e^- \rightarrow B$ şi $B + e^- \rightarrow C$ şi să presupunem că entalpiile libere de activare standard se succed în felul arătat în figura 5.59, se observă că etapa *1* posedă o energie de activare superioară etapei *2*,

$$\Delta G_1^{0\neq} > \Delta G^{0\neq}. \quad (5.263)$$

Pe de altă parte, complexul activat al etapei secunde $B^{\neq}$ este mai bogat în energie decît complexul activat $A^{\neq}$ al celei dintîi etape. Se pune întrebarea care din cele două etape va determina viteza globală a reacţiei?

Să exprimăm vitezele $v_1$ şi $v_2$ ale etapelor *1* şi respectiv *2*, în funcţie de entalpiile libere de activare standard $\overrightarrow{\Delta G}_1^{0\neq}$ şi $\overrightarrow{\Delta G}_2^{0\neq}$:

$$\vec{v}_1 = \frac{kT}{h} c_A exp\left(-\overrightarrow{\Delta G}_1^{0\neq}/RT\right), \quad (5.187)$$

$$\vec{v}_2 = \frac{kT}{h} c_B exp\left(-\overrightarrow{\Delta G}_2^{0\neq}/RT\right), \quad (5.187\ a)$$

şi să presupunem că etapa a doua este determinantă de viteză şi că orice etapă în afara acesteia se poate considera în stare de cuasi-echilibru. Prin urmare A şi B se vor găsi în echilibru, ceea ce permite să se scrie că:

$$\frac{c_B}{c_A} = exp(-\Delta G_1^0/RT), \quad (5.264)$$

unde $\Delta G_1^0$ reprezintă entalpia liberă de reacţie standard a reacţiei $A + e^- \rightarrow B$. Înlocuind valoarea din (5.187*a*) a concentraţiei $c_B$ cu ajutorul egalităţii

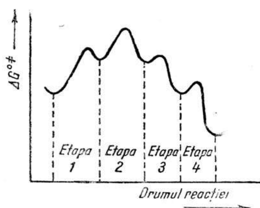



Fig. 5.58. Succesiune de bariere de energie de activare, la reacţii în mai multe etape.

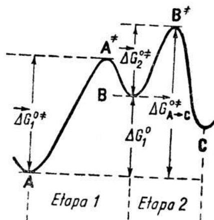



Fig. 5.59. Energia de activare a reacţiei globale depinde de etapa care are cea mai înaltă entalpie liberă standard şi nivelul iniţial.

(5.264), $\vec{v}_2$ devine:

$$\vec{v}_2 = \frac{kT}{h} c_A exp(-\Delta G_1^0/RT)\, exp(-\overrightarrow{\Delta G}_1^{0\neq}/RT),$$

$$\vec{v}_2 = \frac{kT}{h} c_A\, exp(-\overrightarrow{\Delta G}_{A\to C}^{0\neq}/RT). \qquad (5.265)$$

Comparînd $\vec{v}_1$ cu $\vec{v}_2$, rezultă că $\vec{v}_2 < \vec{v}_1$, deoarece $\overrightarrow{\Delta G}_{A\to C}^{0\neq} > \overrightarrow{\Delta G}_1^{0\neq}$ şi deci viteza globală $\vec{v} \approx \vec{v}_2$.

În concluzie se mai poate spune că hotărîrea pentru desemnarea *edv* nu este entalpia liberă de activare maximă faţă de nivelul de energie al unei etape precedente ci faţă de nivelul stării iniţiale.

### 5.4.8.4 Numărul stoechiometric

S-a stabilit că viteza globală a unei reacţii este determinată de viteza etapei celei mai lente (*edv*) şi s-a acceptat în mod tacit că frecvenţa de repetare a acesteia este egală cu frecvenţa reacţiei globale, ceea ce nu este întotdeauna adevărat. Pentru a demonstra această afirmaţie este suficientă considerarea reacţiei de reducere a ionului hidroniu la molecula $H_2$. Fie de exemplu reacţia de transfer electronic



$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O \qquad (5.\ XXVI)$$

etapa determinantă de viteză. Dacă ea are loc o singură dată, se va produce un singur atom de hidrogen adsorbit. Cum molecula de hidrogen este biatomică, formarea ei necesită reacţia:



$$2MH \rightarrow H_2 + 2M \qquad (5.\ XXXVII)$$

şi prin urmare două *edv* sînt necesare pentru producerea o singură dată a reacţiei globale; se spune că schema de reacţie are numărul stoechiometric $\nu=2$(Horiuti, 1939); $\nu$ arată corespondenţa dintre frecvenţele *edv* şi a reacţiei globale.

Prin introducerea numărului stoechiometric $\nu > 1$, se modifică şi relaţia dintre $\eta$ şi $i$ stabilită la secţiunea 5.4.5, valabilă pentru cazul particular $\nu = 1$. Situaţia se schimbă atunci cînd $\nu > 1$, deoarece de astă dată $\nu$ electroni se vor transfera în *edv* repetate de $\nu$ ori şi restul de $(z - \nu)$ electroni în etape rapide.

Etapa determinantă de viteză $R + e^- \rightarrow S$ va trebui să se repete de $\nu$ ori dacă:

— în cele $\vec{\gamma}$ etape precedente s-au format mai mult de o particulă R;

— sau dacă în etapele care urmează $\overleftarrow{\gamma} = z - \vec{\gamma} - \nu$, sînt necesare mai multe particule S.

Să considerăm reacţia în mai multe etape $A + ze^- \rightarrow Z$, într-o variantă mai generală:
















Aplicînd legea acţiunii maselor la etapele în cuasi-echilibru, avem ca şi mai sus (secţ. 5.4.8.2) egalităţile:

$$c_B = K_1\, c_A\, exp\,(-\mathfrak{F}\,\Delta\Phi/RT), \tag{5.250}$$

$$c_C = K_2\, c_B\; exp(-\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT) = K_1K_2c_A\, exp(-2\,\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT), \tag{5.251}$$

$$c_D = \;.\;.\;.\;.\;.\;.\; = K_1K_2K_3c_A\, exp(-3\,\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT), \tag{5.252}$$

$$c_R^{\nu} = \left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right) c_A^{1s}\, exp\,(-\,\vec{\gamma}\,\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT), \tag{5.266}$$

şi

$$c_R = \left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right)^{1/\nu} c_A exp\,[(-\gamma/\nu)\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT)]. \tag{5.267}$$

Viteza $\vec{i}_R$ a *edv* devine deci:

$$\vec{i}_R = \mathfrak{F}\vec{k}_{0,R}\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} (K_ic_A)^{1/\nu}\; exp((-\vec{\gamma}/\nu)\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT]\; exp(-r\beta\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT), \tag{5.268}$$

sau

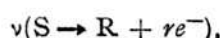
$$\vec{i}_R = i'_{0,\mathrm{R}}\, exp\{[(\vec{\gamma}/\nu) + r\beta]\mathfrak{F}\eta/RT\}. \tag{5.269}$$

Uzînd de relaţia dintre $i_0$ şi $i'_0$ precum şi de cea dintre $i$ şi $i_R$,

$$\vec{i} = i_0\, exp\{[-(\vec{\gamma}/\nu) + r\beta]\mathfrak{F}\eta/RT\}. \tag{5.270}$$

deoarece: $i'_{0,\mathrm{R}} = i_0/z$ şi $i = zi_R$.

Acelaşi raţionament poate fi aplicat reacţiei inverse




cînd rezultatul devine:

$$c_S = \prod_{n-\vec{\gamma}-r}^{n} (K_i\, c_i)^{1/\nu}\, exp\,[(\overleftarrow{\gamma}/\nu)\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT] \tag{5.271}$$

şi corespunzător,

$$\overleftarrow{i}_R = i'_{0,R}\ exp\{[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + r - r\beta]\mathfrak{F}\eta/RT\}, \tag{5.272}$$

sau

$$\overleftarrow{i} = i_0 exp\{[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + r - r\beta]\mathfrak{F}\eta/RT\}, \tag{5.273}$$

curentul total $i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i}$ va fi:

$$i = i_0\left\{exp\left[\left(\frac{z - \overleftarrow{\gamma}}{\nu} - r\beta\right)\frac{\mathfrak{F}\eta}{RT}\right] - exp\left[-\left(\frac{\overrightarrow{\gamma}}{\nu} + r\beta\right)\frac{\mathfrak{F}\eta}{RT}\right]\right\}, \tag{5.274}$$

sau alternativ:

$$i = i_0\left\{exp\left[\left(\frac{\overleftarrow{\gamma}}{\nu} + r - r\beta\right)\frac{\mathfrak{F}\eta}{RT}\right] - exp\left[-\left(\frac{\overrightarrow{\gamma}}{\nu} + r\beta\right)\frac{\mathfrak{F}\eta}{RT}\right]\right\}. \tag{5.274 a}$$

Ecuaţiile (5.274) şi (5.274 *a*) sînt forme generale de exprimare a ecuaţiei cinetice (B u t l e r — V o l m e r) pentru o reacţie în mai multe etape. Termenii $[(z - \overrightarrow{\gamma})/\nu] - r\beta$ şi $(\overrightarrow{\gamma}/\nu) + r\beta$ se numesc coeficienţi de transfer şi se notează cu $\overleftarrow{\alpha}$ şi $\overrightarrow{\alpha}$:

$$\frac{z - \overrightarrow{\gamma}}{\nu} - r\beta = \overleftarrow{\alpha} \quad \text{şi} \quad \frac{\overrightarrow{\gamma}}{\nu} + r\beta = \overrightarrow{\alpha}. \tag{5.275) şi (5.276}$$

Se observă că:

$$\overrightarrow{\alpha} + \overleftarrow{\alpha} = \frac{z}{\nu}. \tag{5.277}$$

Aceştia determină pantele curbelor T a f e l la reacţiile în mai multe etape şi au o importanţă mare în determinarea mecanismului de reacţie. Cu ajutorul noilor simboluri ale coeficienţilor de transfer, se mai poate scrie:

$$i = i_0[exp(\overleftarrow{\alpha}\mathfrak{F}\eta/RT) - exp[-(\overrightarrow{\alpha}\mathfrak{F}\eta/RT)] \tag{5.278}$$

şi se obţine astfel forma cea mai generală a ecuaţiei cinetice pentru reacţiile în mai multe etape; ea este de aceeaşi formă ca ecuaţia B u t l e r-V o l m e r (5.203) pentru reacţia de transfer monoelectronic. Compararea celor două ecuaţii duce la concluzia că rolul factorului de simetrie din reacţia de transfer monoelectronic este preluat de coeficientul de transfer.

În tabelul 5.17 sînt daţi coeficienţii de transfer, calculaţi pentru anumite valori ale parametrilor $\overrightarrow{\gamma}$, $r$, $\nu$, $\overleftarrow{\gamma}$ şi $z$.

Tabelul 5.17

**Coeficienții de transfer $\vec{\alpha}$ și $\overleftarrow{\alpha}$ calculați pentru diverse mecanisme, în presupunerea $\beta = 0,5$**

| $\vec{\gamma}$ | $r$ | $\nu$ | $\overleftarrow{\gamma}$ | z | $\vec{\alpha}$ | $\overleftarrow{\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1,0 |
| 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 1,0 | 2,0 |
| 1 | 0 | 2 | 1 | 2 | 0,5 | 0,5 |
| 2 | 0 | 2 | 2 | 4 | 1,0 | 1,0 |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0,5 | 1,5 |
| 1 | 1 | 1 | 2 | 4 | 1,5 | 2,5 |
| 1 | 1 | 2 | 1 | 4 | 1,0 | 1,0 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 6 | 1,5 | 1,5 |

## 5.4.8.5 Ordinul reacțiilor de electrod

Ordinul de reacție al proceselor de electrod se definește analog cu ordinul reacțiilor chimice obișnuite. Se reamintește că ordinul global al unei reacții chimice a cărei viteză este de forma:

$$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = kc_A^a c_B^b \ldots . c_L^l \tag{5.279}$$

se obține prin însumarea exponenților concentrațiilor individuale; ordinul de reacție $n_j$ în raport cu una din speciile reactante A,B... sau L, este egal cu exponentul $a$, $b$ ... sau $l$ corespunzător, din expresia vitezei de reacție:

$$\left(\frac{\partial \lg v}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}} = n_j \tag{5.280}$$

Deoarece viteza reacțiilor de electrod se exprimă cu ajutorul densității de curent, sub forma unei ecuații de tip Butler-Volmer:

$$i = z(\overleftarrow{i} - \vec{i}) = z\,\mathscr{F}\,(k_{0,r}c_A^a c_B^b \ldots . exp(\alpha \mathscr{F}\Delta\Phi/RT) - k_{0,r}c_{A_1}^{a_1} c_{B_1}^{b_1} \ldots . exp(-\vec{\alpha}\mathscr{F}\Delta\Phi/RT). \tag{5.281}$$

Din ecuația (5.281) rezultă că fiecare reactant A, B... are un ordin de reacție catodic $a_1$, $b_1$ ... și altul anodic $a$, $b$.... La potențiale suficient de anodice pentru a se neglija reacția în sens catodic, egalitatea (5.281) poate servi la exprimarea ordinelor de reacție:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_A}\right)_{c_B,\ c_C \ldots \Delta\Phi} = a \tag{5.282}$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_B}\right)_{c_A,\ c_C \ldots . \Delta\Phi} = b \tag{5.283}$$

La potențiale suficient de negative pentru a neglija reacția în sens-anodic, ordinele electrochimice de reacție $a_1$, $b_1$, ... se vor defini prin:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{A_1}}\right)_{c_{B_1},\ c_{C_1}\ \dots\ \Delta\Phi} = a_1, \tag{5.283}$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{B_1}}\right)_{c_{A_1},\ c_{C_1}\ \dots\ \Delta\Phi} = b_1, \tag{5.284}$$

sau în general:

$$\left(\frac{\partial \lg \overleftarrow{i}}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j},\ \Delta\Phi} = n_j, \text{ anodic} \tag{5.285}$$

și

$$\left(\frac{\partial \lg \overrightarrow{i}}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j},\ \Delta\Phi} = n_j, \quad \text{catodic.} \tag{5.286}$$

Se va reține că, în afara concentrațiilor, la definirea ordinului reacțiilor de electrod, se menține constantă și căderea de potențial $\Delta\Phi$ de la intefață.

Studiul vitezelor de reacție în funcție de concentrația speciei oarecare $j$, la supratensiune $\eta$ constantă conduce la ecuații asemănătoare cu (5.285) și (5.286) dar evident nu identice cu ele. Aceasta reiese, de exemplu, din logaritmarea contribuției anodice din ecuația lui B u t l e r - V o l m e r și explicitarea lui $i_0$ după egalitățile (5.255) și (5.261), cînd se obține:

$$\lg \overleftarrow{i} = \lg z\,\mathcal{F}\,\overleftarrow{k}_r + n_{j,\ anodic}\ \Sigma\ \lg c_j + \frac{\overleftarrow{\alpha}\,\mathcal{F}\,\Delta\,\Phi_e}{RT} + \frac{\overleftarrow{\alpha}\,\mathcal{F}\,\eta}{RT}. \tag{5.287}$$

Derivînd în raport cu $\lg c_j$ la $\eta$ constant, avem:

$$\left(\frac{\partial \lg \overleftarrow{i}}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j},\ \eta} = n_{j,\ anodic} + \frac{\overleftarrow{\alpha}\,\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\Delta\Phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}}. \tag{5.288}$$

Prin urmare derivata densității de curent în funcție de concentrație la supratensiune constantă, nu va fi egală cu ordinul reacției electrochimice, deoarece expresia mai conține și un termen în $\Delta\Phi_e$, mărime ce depinde de concentrația $c_j$.

Analog se pot obține ecuațiile care exprimă derivata lui $\lg i_0$ în funcție de concentrație:

$$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}} = n_{j,anodic} + \frac{\alpha\,\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\Delta\Phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}}, \tag{5.289}$$

sau încă:

$$n_{j\ anodic} = \left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \ \ g\, c_j}\right)_{c_{i\neq j}} - \frac{\overleftarrow{\alpha}\,\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\Delta\Phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}}. \tag{5.289 a}$$

Pentru reacţia în sens catodic, expresia este similară:

$$n_{j,\,catodic} = \left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}} - \frac{\overrightarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial \Delta\Phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}}. \tag{5.290}$$

Întocmai ca la cinetica chimică, ordinul de reacţie nu reflectă în mod necesar şi molecularitatea *edv* sau stoechiometria reacţiei globale; termenii de concentraţie nu se referă la speciile reactante din *edv*; concentraţiile speciilor date pot avea exponenţi diferiţi pentru reacţiile în sens catodic şi anodic; în sfîrşit, viteza de reacţie poate fi influenţată de concentraţiile unor specii care nu apar în reacţie globală.

Ultima constatare poate fi generalizată pentru toate cazurile în care speciile formate în suita de reacţii ce percede *edv* se consumă sau în etapele care urmează *edv* sau în aceasta. Foarte adeseori asemenea specii sînt ionii $OH^-$ sau $H^+$, care exprimă o viteză dependentă de $pH$ şi nu sînt cuprinse în reacţia globală.

În ceea ce priveşte condiţia $\Delta\Phi$ = constant, ce trebuie respectată la determinarea ordinului de reacţie, ea este echivalentă cu condiţia menţinerii constante a potenţialului de electrod $\varepsilon$ raportat la un standard oarecare (de exemplu *EHN*). De aceea, determinarea practică a ordinului de reacţie în raport cu specia $j$ se reduce la măsurarea densităţilor de curent corespunzătoare la diferite concentraţii de specie $j$, la potenţial de electrod $\varepsilon$ determinat şi la concentraţii constante de specii $i \neq j$.

Potenţialul de electrod $\varepsilon$ trebuie ales destul de depărtat de potenţialul de echilibru, pentru ca legea exponenţială a variaţiei dintre potenţial şi concentraţie să fie valabilă atît la concentraţia cea mai mare aleasă în reacţia în sens anodic a speciei alese cît şi la concentraţia minimă din reacţia în sens catodic.

Trebuie să se menţioneze faptul că în derivările de mai sus s-a acceptat în mod tacit că modificarea de concentraţie a speciei în raport cu care se determină ordinul de reacţie, nu afectează potenţialul de la interfaţa metal-soluţie, sau că $\Delta\Phi = \Delta_{M,\,PHE}\,\Phi = const.$ Aceasta este valabilă numai atunci cînd concentraţia ionilor în stratul dublu rămîne ridicată şi neschimbată în cursul variaţiei de concentraţie a speciei cercetate şi se poate realiza practic prin păstrarea constantă a forţei ionice în soluţia de electrolit, adăugînd sistemului un suport electrolitic neparticipant la reacţia de electrod.

O altă cale posibilă de determinare a ordinului de reacţie o constituie urmărirea dependenţei de concentraţie a densităţii de curent de schimb, cu ajutorul ecuaţiilor (5.289 *a*) şi (5.290). Ea prezintă însă un dezavantaj important şi anume: pentru a determina dependenţa potenţialului reversibil $\Delta\Phi_e$ de concentraţia unei specii date, este necesară cunoaşterea reacţiei globale. Dacă reacţia globală nu este cunoscută, vitezele de reacţie se pot determina numai din dependenţa de concentraţie a densităţii de curent, la potenţial constant. Acelaşi dezavantaj se semnalează şi la determinarea ordinelor de reacţie prin dependenţa de concentraţie a densităţii de curent la supratensiune constantă, deoarece numai cunoscînd reacţia globală se poate calcula cel de al doilea termen al ecuaţiei (5.288). Acestea sînt principalele motive pentru care ordinele de reacţie electrochimice sînt definite la $\Delta\Phi$ constant şi nu la supratensiune $\eta$ constantă.

Să analizăm reacţia de reducere a iod-iodurii sub aspectul cineticii electrochimice; reacţia globală este:



$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad (5.\ XXXVIII)$$

iar mecanismul constă din succesiunea următoarelor etape:



$$I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^- \qquad (1)$$



$$I_2 \rightleftharpoons 2\,I \qquad (2)$$



$$2(Ic_{I^-} + e^- \rightarrow I^-) \qquad (3)$$

dintre care a 3-*a* este determinantă de viteză. Ecuaţia cinetică se scrie deci astfel:

$$i = 2\,\mathcal{F}\,\{\vec{k}_{0,3}c_{I^-}exp[(1-\beta)\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT] - \vec{k}_{0,3}c_I exp[-\beta\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT]\} \qquad (5.291)$$

Concentraţia $c_I$ se poate calcula aplicînd celor două etape precedente legea acţiunii maselor.

$$c_I = (K_2 c_{I_2})^{1/2} = \left(K_1 K_2 \frac{c_{I_3^-}}{c_{I^-}}\right)^{1/2}, \qquad (5.292)$$

unde $K_1 = \vec{k}_{0,1}/\overleftarrow{k}_{0,1}$ şi $K_2 = \vec{k}_{0,2}/\overleftarrow{k}_{0,2}$ sînt constantele de echilibru. Făcînd substituţia, egalitatea devine:

$$i = 2\,\mathcal{F}\,\{k_{0,3}c_{I^-}exp[(1-\beta)\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT] - \vec{k}_{0,3}\,(K_1K_2)^{\frac{1}{2}}\,c_{I_3^-}^{\frac{1}{2}}c_{I}^{-\frac{1}{2}}\,exp(-\beta\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT\} \qquad (5.293)$$

iar ordinile de reacţie sînt:

$$n_{I^-,\,anodic} = 1,$$

$$n_{I^-,\,catodic} = -\frac{1}{2},$$

$$n_{I_3^-,\,catodic} = \frac{1}{2}.$$

Analiza acestui exemplu ilustrează afirmaţiile făcute mai înainte referitor la caracteristicile termenilor de concentraţie din ecuaţiile cinetice. Se remarcă deci că speciile din ecuaţia vitezei în sens catodic sînt $I^-$ şi $I_3^-$, în timp ce reactantul din *edv* este I. Apoi reacţia este monomoleculară dar ecuaţia cinetică în sens catodic conţine termeni de concentraţie pentru două specii, cu ordinele respective de $\frac{1}{2}$ şi $-\frac{1}{2}$. În sfîrşit, stoechiometria globală cuprinde o particulă $I_3^-$ şi trei ioni $I^-$, în timp ce ordinele de reacţie sînt 1 şi $-\frac{1}{2}$ pentru $I^-$ şi respectiv 0 şi $\frac{1}{2}$ pentru $I_3^-$ după cum este vorba de sensul anodic sau respectiv catodic al reacţiei.

Pentru a încheia discuţia asupra exprimării ecuaţiei cinetice şi a parametrilor care determină valoarea vitezei de reacţie trebuie să se menţione-

ze faptul că în toate ecuaţiile utilizate pînă aici în această secţiune, s-a făcut abstracţie de fenomenul de adsorbţie la suprafaţa electrodului. Rolul adsorbţiei controlate de potenţial a fost amintit la secţiunea 5.3 şi deci nu revenim asupra lui, dar trebuie făcute precizările necesare asupra modului în care electrosorbţia intervine în ecuaţiile cinetice ale reacţiilor de electrod. Problema pe care o ridică lămurirea efectului datorat radicalilor adsorbiţi asupra vitezei de reacţie nu este uşor de rezolvat din cauza specificităţii radicalului şi a reacţiei. Astfel, moleculele de apă care acoperă majoritatea suprafeţei electrodului nu vor avea un efect asupra reacţiei:



$$H_3O^+ + M\ (e^-) \rightarrow MH + H_2O \qquad (5\cdot XXXVI)$$

dar atomii de hidrogen adsorbiţi pot bloca suprafaţa şi deci impiedică aceeaşi reacţie. Dacă suprafaţa este acoperită cu atomi H în proporţia exprimată de fracţia de acoperire $\theta$, reacţia se va desfăşura numai pe suprafaţa liberă $(1 - \theta)$ a electrodului. Într-o primă aproximaţie, viteza reacţiei de reducere se va scrie:

$$\vec{i} = i_0(1 - \theta)exp(-\beta \mathfrak{F} \eta/RT), \qquad (5.294)$$

unde $\theta$ este dependent de supratensiunea $\eta$. Corespunzător, viteza reacţiei în sens anodic, adică de oxidare a atomilor de hidrogen la $H_3O^+$, se va exprima prin ecuaţia:

$$\overleftarrow{i} = i_0\theta exp[(1 - \beta) \mathfrak{F} \eta/RT]. \qquad (5.295)$$

În general rolul de blocare a moleculelor de apă este neglijat din cauza energiei de adsorbţie relativ mici; entalpia de adsorbţie molară a apei este cuprinsă între 10 şi 20 kcal, pe majoritatea suprafeţelor de electrod, spre deosebire de atomii de hidrogen şi mulţi alţi radicali la care energia de adsorbţie se cifrează la valori mult mai mari ( ~50 kcal/moli). De aceea, dacă acoperirea suprafeţei este un proces competitiv, moleculele de apă cedează locul altor particule cu uşurinţă.

## 5.5. CERCETAREA MECANISMULUI REACŢIILOR ELECTROCHIMICE

### 5.5.1 GENERALITĂŢI

Să analizăm una din ecuaţiile cinetice stabilite în secţiunile precedente şi anume ecuaţia B u t l e r — V o l m e r, scrisă pentru transferul monoelectronic $A + e^- \rightarrow B$:

$$i = i_0\{exp[(1 - \beta) \mathfrak{F} \eta/RT] - exp(-\beta\mathfrak{F}\eta/RT)\}, \qquad (5.203)$$

$$i = \mathfrak{F} \overleftarrow{k}_0 c_B exp[(1 - \beta) \mathfrak{F} \Delta\Phi/RT] - \mathfrak{F} \vec{k} c_A exp(-\beta \mathfrak{F} \Delta\Phi/RT). \qquad (5.200\ a)$$

Mărimile $c_A$, $c_B$ şi $\Delta\Phi$ s-au considerat constante, invariabile în timp, ceea ce nu este conform realităţii decît în condiţii de echilibru sau de regim staţionar, cînd s-ar părea că nimic nu se întîmplă la interfaţă. Descrierea macroscopică a stării de echilibru $A + e^- \rightleftharpoons B$ se poate face cu ajutorul ecuaţiei lui Nernst, avînd forma:

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi_e^0 + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{c_A}{c_B}. \quad (5.251\ a)$$

Regimul staţionar, variabil şi el în timp la scară microscopică, prezintă aparenţa constanţei deoarece numărul de sarcini care vin spre interfaţă este compensat de numărul de sarcini care părăsesc interfaţa; concentraţia intermediarilor implicaţi în reacţie rămîne constantă în timp. De aceea structura interfeţei şi diferenţa de potenţial la interfaţă rămîn neschimbate. Descrierea interfeţei în regim staţionar, a cărei comportare în reacţia de electrod este controlată de o etapă determinantă de viteză, se poate face cu ecuaţia cinetică de tip Butler-Volmer, în care $c_A$, $c_B$ sau $\Delta\Phi$ au alte valori decît cele corespunzătoare stării de echilibru.

Se pune aici întrebarea: trecerea de la starea de echilibru la regimul staţionar este instantanee sau reclamă un interval de timp finit? Cea dintîi alternativă pare puţin probabilă dacă se ia în considerare faptul că orice modificare de concentraţie necesită mişcarea sau difuzia ionilor, care bine înţeles nu poate fi instantanee. Aceasta ne obligă să acceptăm cea de-a doua alternativă, care stabileşte că tranziţia din starea de echilibru în regimul staţionar se face cu un consum de timp.

### 5.5.2 INTERFAŢĂ ÎN REGIM DE TRANZIŢIE. METODE DE CERCETARE A INTERFEŢEI ÎN REGIM DE TRANZIŢIE

Variaţia în timp a interfeţei metal/electrolit se studiază în modul întîlnit şi la alte sisteme: se porneşte de la sistemul aflat în regimconstant, care apoi se perturbă şi se urmăreşte răspunsul în cursul timpului. Genul de stimuli sau de factori perturbatori utilizabili la studiul interfeţei electrod/electrolit se poate deduce din analiza ecuaţiei cinetice. Să considerăm de exemplu ecuaţia Butler-Volmer scrisă pentru transferul monoelectronic:

$$i = i_0\{exp[(1-\beta)\,\mathfrak{F}\,\eta/RT] - exp(\beta\mathfrak{F}\eta/RT)\}. \quad (5.203)$$

Se observă că densitatea de curent şi diferenţa de potenţial la interfaţă constituie doi parametri potriviţi pentru studiul dinamic al interfeţei. Orice metodă de cercetare electrochimică a interfeţei în regim dinamic (numită metodă de tranziţie, de perturbare sau de relaxare) are la bază aplicarea la interfaţa aflată în stare independentă de timp, a unor stimuli programaţi de curent sau de potenţial. În figura 5.60 s-au reprezentat

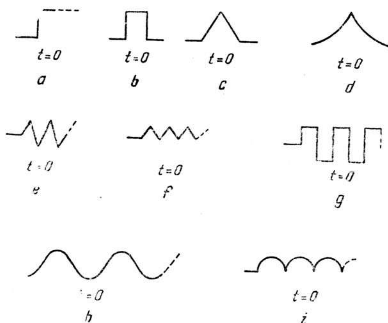



Fig. 5.60. Diverse tipuri de curent sau potențial ce se pot folosi pentru perturbarea interfeței:
*a* — în treaptă; *b* — pulsator; *c* — triunghiular (variație liniară); *d* — triunghiular (variație neliniară); *e* — periodic (variație ciclică liniară); *f* — periodic (variație liniară triunghiulară); *g* — unde dreptunghiulare; *h* — sinusoidal; *i* — sinusoidal rectificat.

diversele posibilități de perturbare sau tipuri de stimulare a interfeței. Dacă stimulentul aplicat este intensitatea de curent, se va urmări răspunsul în timp al potențialului, iar dacă perturbarea se face prin aplicarea unei variații de potențial, se va înregistra răspunsul în timp al intensității de curent care a traversat interfața (v. fig. 5.72 și 5.68).

### 5.5.3 METODE ELECTROCHIMICE DE CERCETARE A MECANISMULUI DE REACȚIE

Metodele electrochimice de cercetare a interfeței în regim de tranziție se pot clasifica fie în funcție de variabila perturbată, fie în funcție de variabila urmărită în răspunsul electrodului (v. tab. 5.18).

*Tabelul 5.18*

**Cîteva din metodele utilizate la studiul proceselor de electrod**

| Variabila perturbată | Metoda | Variabila urmărită | Metodă |
|---|---|---|---|
| 1. Potențial | potențiostatică | a) curentul | cronogalvanometrie (cronoamperometrie) |
| | (polarografie, voltametrie) | b) cantitate de electricitate | cronoculometrie |
| 2. Curent | galvanostatică | potențialul | cronopotențiometrie |
| 3. Cantitate de electricitate | culostatică | potențialul | cronopotențiometrie |

În cele ce urmează vor fi abordate succint bazele cîtorva metode electrice, capabile să ofere în general rezultate susceptibile de interpretări cantitative numai în cazul reacţiilor simple, în care nu se adsoarbe în general nici o specie intermediară. Pentru reacţiile complexe, cum sînt reacţia de descărcare a oxigenului, electrooxidarea combustibililor organici, reacţia K o l b e etc., metodele electrice nu pot constitui baze univoce de investigaţie pentru studiul intermediarilor, deoarece identitatea chimică a speciilor care dau răspunsuri în urma perturbării unei variabile, nu este întotdeauna clară. De aceea, alături de metodele electrochimice, la elucidarea cineticii reacţiilor de electrod este necesară aplicarea şi a altor metode (v. secţ. 5.5.4).

## 5.5.3.1 Metoda polarografică

#### 5.3.1.1 Supra tensiunea de concentraţie

S-a observat că atunci cînd transportul de specie reactantă nu este capabil să întreţină reacţia de transfer de sarcină, potenţialul $\Delta\phi$ măsurat se abate de la valoarea de echilibru $\Delta\phi_e$, corespunzătoare condiţiei $i = 0$. Dacă procesul este constituit de reducerea catodică:



$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M, \qquad (5.\ I)$$

potenţialul se abate spre valori mai negative decît potenţialul de echilibru, chiar dacă densitatea de curent de schimb $i_0$ este foarte ridicată. Fenomenului i se poate da o explicaţie relativ simplă. Presupunînd că transferul de sarcină are loc în condiţii de echilibru ($i = 0$) potenţialul $\Delta\phi$ de la interfaţă, poate fi exprimat cu ecuaţia lui N e r n s t :

$$\Delta\phi_e = \Delta\phi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg c^v. \qquad (5.296)$$

Dar atunci cînd densitatea de curent este diferită de zero ($i \neq 0$), în ecuaţia lui N e r n s t concentraţia de volum $c^v$ trebuie înlocuită cu valoarea de la interfaţă $c^s$, care este inferioară lui $c^v$, din cauza limitării datorate difuziei ; deci :

$$\Delta\phi = \Delta\phi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg c^s. \qquad (5.297)$$

Diferenţa $\Delta\phi - \Delta\phi_e = \eta_c$ rezultă din diferenţa dintre concentraţia de volum şi cea de la interfaţă şi de aceea poartă numele de supratensiune de concentraţie. Ea este diferită de supratensiunea datorată activării procesului de transfer, despre care s-a vorbit deja (secţ. 5.4.5) şi care se va simboliza de aici înainte prin $\eta_a$. Se poate deci scrie :

$$\eta_c = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{c^s}{c^v}. \qquad (5.298)$$

Deoarece în reacţiile catodice întotdeauna $c^s < c^v$, polarizarea de concentraţie are semn negativ, şi se adaugă supratensiunii de activare, în deplasarea

electrodului de la valoarea de echilibru spre potențiale mai negative; aceasta este situația cea mai des întîlnită în practică. Rareori se poate considera $\eta_a = 0$ sau $\eta_c = 0$ și de cele mai multe ori reacția de electrod este controlată (cinetic) simultan de transferul de sarcină și de difuzia speciilor reactante către interfață, cînd valoarea globală $\eta$ a supratensiunii este:

$$\eta = \eta_a + \eta_c = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e \tag{5.299}$$

Aici trebuie să se reamintească faptul că $\eta_a$, așa cum este exprimată de ecuația B u t l e r - V o l m e r (5.203) conține termeni de concentrație în valoarea densității de curent de schimb $i_0$. Evident, aceste concentrații se referă la valoarea corespunzătoare la *PHE* (deci $c_j^s$) și nicidecum la cea de volum $c_j^v$. În cazul particular al satisfacerii condițiilor: $\Delta_{PHE,S}\Phi = 0$ și $\eta_c = 0$, concentrația la *PHE* se poate exprima prin valoarea de volum.

Diferenței dintre concentrația de volum și cea de la interfață îi corespunde un gradient de concentrație de la interfață la volumul soluției. Or, pentru reacția de transfer de sarcină interesează gradientul de concentrație de la interfață, deoarece el este determinant în fixarea fluxului de difuzie $J_D$. Chiar și în prezența convecției cu o scurgere laminară a electrolitului, transportul către electrod în stratul adiacent la interfață, considerat imobil, se face prin difuzie, fluxul fiind determinat de gradientul de concentrație $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$ din acest strat; combinarea ecuațiilor (2.6), (2.51) și (2.52) conduce la egalitatea:

$$\frac{i}{z\mathcal{F}} = J_D = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}. \tag{5.300}$$

Dacă se consideră profilul de concentrație redat în figura **5.61**, unde se distinge o zonă de variație liniară și alta în care concentrația tinde asimptotic spre valoarea $c^v$ din volumul soluției, în egalitatea (5.300) se poate face substituția:

$$\frac{c^v - c^s}{\delta} = \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} \tag{5.301}$$

și se obține ecuația:

$$\frac{i}{z\mathcal{F}} = -D\frac{c^v - c^s}{\delta}, \tag{5.302}$$

unde $\delta$ este grosimea stratului de difuzie, paralel cu interfața, în care are loc difuzia speciilor reactante spre electrod. Noțiunea de strat de difuzie a fost introdusă pentru a ocoli forma complicată pe care ar trebui s-o aibă fluxul, în tratarea hidrodinamică riguroasă a variației în spațiu a concentrației la interfață. În realitate, dacă profilul concentrației nu

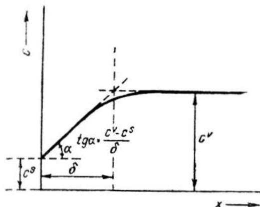



Fig. 5.61. Profilul concentrației în stratul de difuzie și în volumul soluției:

este stabilizat printr-o convecţie forţată (agitarea mecanică a soluţiei), grosimea stratului de difuzie variază cu timpul, pînă în momentul în care convecţia naturală intervine şi stabilizează profilul de concentraţie. În cazul agitării, transportul convectiv al speciilor spre electrod şi de la electrod înspre volumul soluţiei este mult mai rapid decît în convecţia naturală şi grosimea $\delta$ este mult mai redusă. Deoarece $\delta$ este un parametru aproximativ şi o proprietate simplificatoare, este dificilă evaluarea sa numerică pe baza vreunei teorii fundamentale. Totuşi, se acceptă ca reală valoarea de $\sim 0{,}05$ cm în soluţii neagitate; altfel, în regim de agitare, $\delta$ depinde de gradul de agitare (număr de ture/min), fără a se putea depăşi o valoare minimă de ordinul a $10^{-3}$ cm. Tabelul 5.19 cuprinde cîteva valori numerice pentru reacţia de reducere $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$, într-o soluţie de $KI_3$ avînd concentraţia de $6{,}6 \cdot 10^{-4}M$; coeficientul de difuzie $D_{I_3^-} = 1{,}14 \cdot 10^{-5}$ cm²/s.

*Tabelul 5.19*

**Densităţi de curent limită şi grosimi ale stratului de difuzie corespunzătoare (electrod rotitor în formă de disc)**

| Electrod | $i_l$(μA/cm²) | δ(cm) |
|---|---|---|
| în repaos | 28,9 | 0,05 |
| 50 ture/min | 134,1 | 0,011 |
| 240 ture/min | 292,1 | 0,005 |

5.5.3.1.2 **Densitatea de curent limită**

În cursul unei reacţii de reducere la interfaţa metal/electrolit, egalitatea dintre fluxul de transfer de sarcină şi fluxul de transport reclamă egalitatea

$$\frac{i}{z\mathfrak{F}} = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = -D\frac{c^v - c^s}{\delta}. \tag{5.303}$$

Evident, gradientul de concentraţie are valoarea maximă în planul $c^s = 0$ (fig. 5.61). Introducînd limita $c^s = 0$ în ultima egalitate, avem:

$$\lim_{c^s \to 0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c^v}{\delta}. \tag{5.304}$$

Gradientul de concentraţie maxim corespunde unei densităţi de curent limită sau maxim, notat $i_l$, care valorează

$$i_l = -\frac{Dz\mathfrak{F}}{\delta}c^v. \tag{5.305}$$

Reacţia nu se poate desfăşura mai repede decît $i_l$ deoarece transportul în volumul electrolitului nu poate furniza mai multă specie reactivă pentru procesul de transfer.

Noţiunea de curent limită este de mare importanţă practică. În tabelul 5.20 sînt redate valorile densităţii de curent limită ale unor generatori de energie electrică.

Proporţionalitatea dintre $i_l$ şi $c^v$ constituie baza polarografiei, o metodă electroanalitică de o importanţă considerabilă, introdusă de H e y r o v s k y. Partea esenţială a instalaţiei este constituită de electrodul picător de mercur, alcătuit dintr-o capilară de sticlă, prin care se scurge mercurul dintr-un rezervor *R*, cu viteza de o picătură la cîteva secunde (fig. 5.62). Soluţia de analizat se diluează într-un mare exces ($\sim 1M$) de electrolit indiferent, ($KNO_3$, KCl, $NH_4NO_3$ etc.) ai cărui ioni nu participă la transferul de sarcină, numit electrolit de bază sau fond electrolitic; specia studiată se găseşte într-o concentraţie de $10^{-3} - 10^{-4}$ *M*. În acest mod se asigură transportul curentului prin migraţia ionilor electrolitului indiferent, în timp ce transportul speciei reactive se efectuează prin difuzie pură. Între electrodul picător de mercur, puternic polarizabil şi electrodul *B* constituit din mercur, avînd suprafaţa considerabil mai mare decît a picăturii şi deci practic nepolarizabil, se creează o diferenţă de potenţial, cu ajutorul divizorului de tensiune *D*. Ca răspuns, prin interfaţa picătură de mercur/soluţie se scurge un curent avînd intensităţi de ordinul $10^{-8} - 10^{-9}$ A, înregistrat de galvanometrul *G*. Atmosfera din vasul de electroliză se păstrează inertă prin barbotarea unui gaz inert (de exemplu azot). Datorită evoluţiei în timp a picăturii de mercur, suprafaţa ei variază între secţiunea capilarei ($t = 0$) trecînd printr-o valoare maximă şi ajungînd să se anuleze în momentul desprinderii picăturii. O fluctuaţie analoagă va înregistra şi curentul instantaneu, dar valoarea lui medie este o funcţie unică de diferenţa de potenţial de la interfaţă şi deci şi de aceea creată în toată instalaţia cu divizorul de tensiune.

*Tabelul 5.20*

**Densităţi de curent limită ale unor reacţii electromotrice active din cîteva pile de combustie**

| Pila | $i_l$(A/cm²) |
|---|---|
| Propan-aer | 0,6 |
| Hidrogen-oxigen | 0,8 |
| Hidrogen-aer | 0,13 |
| Hidrazină-oxigen | 0,64 |

La electrodul picător de Hg potenţialul electrodului este modificat liniar cu timpul, iar atunci cînd sînt atinse diversele potenţiale reversibile de electrod pentru speciile ionice din soluţie, curentul înregistrează salturi bruşte (fig. 5.63). Pentru ionul simplu metalic din soluţie specia redusă R este atomul metalic în soluţie de Hg (amalgam diluat), astfel că potenţialele reversibile nu sînt cele caracteristice metalelor pure. Astfel, la metalele aflate înaintea Hg în seria potenţialelor electrochimice, potenţialele sînt mai nobile din cauza scăderii entalpiei libere a metalului după dizolvarea ca amalgam în Hg. De exemplu potenţialul de electrod al electrodului $Na^+/Na$, Hg este cu $\sim$ 1 Volt mai

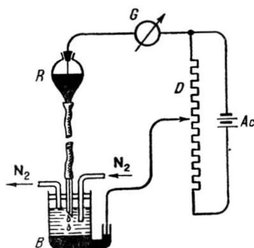



Fig. 5.62. Schema unei instalaţii polarografice:

*R* — rezervor de mercur; *G* — galvanometru; *D* — divizor de tensiune; *Ac* — acumulator; *B* — anod (Hg)

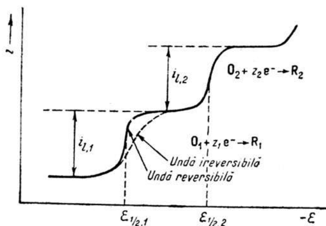



Fig. 5.63. Curba $i$-$\varepsilon$ obţinută la analiza polarografică (Polarogramă).

pozitiv decît cel al electrodului $Na^+/Na$, avînd aceeaşi activitate a ionilor $Na^+$ în soluţie apoasă.

O dată potenţialul catodic al reacţiei $O + Ze \rightarrow R$ depăşit, curentul catodic al reacţiei creşte pînă la valoarea limită $i_l$, determinată de viteza de difuzie maximă a speciei O. S-a menţionat că directa proporţionalitate dintre $i_l$ şi concentraţia de volum a speciei O, conferă valoarea analitică cantitativă metodei; potenţialul de semiundă este caracteristic speciei care se reduce. Dacă la potenţiale mai ridicate este posibilă reducerea şi a altor specii prezente în soluţie, pe curbele curent-potenţial catodic vor apare noi salturi pe verticală, curenţii de difuzie limită şi potenţialele de semiundă fiind mărimi caracteristice concentraţiilor şi respectiv naturii electrochimice a acestor specii (fig. 5.63).

Din cauza caracterului nenobil al mercurului, nu se pot studia pe electrodul picător de mercur reacţiile de oxidare a multor substanţe.

În aceste cazuri se poate recurge la electrodul rotitor de platină (v. secţ. următoare). Dimpotrivă, reacţiile de reducere se pot studia cu mai multă uşurinţă, limitările fiind mai puţine.

Dacă reducerea pe electrodul de mercur este reversibilă, relaţia dintre potenţial şi curent poate fi dedusă în felul următor:

Să exprimăm densitatea de curent de difuzie $i$ corespunzătoare reducerii speciei $O(O + e^- \rightarrow R)$, folosind ecuaţia (5.302):

$$i = k_O(c_O^v - c_O^s), \tag{5.306}$$

unde:

$$k_O = -\frac{z\mathfrak{F}D_O}{\delta} \tag{5.307}$$

În condiţii limită, deoarece $c_O^s = 0$, putem scrie:

$$i_l = k_O c_O^v. \tag{5.308}$$

Din reacţiile (5.306) şi (5.308) se mai obţine:

$$c_O^s = \frac{i_l - i}{k_O}. \tag{5.309}$$

O dată produşii de reacţie R formaţi, ei difuzează fie în electrodul de mercur (R este un metal) sau spre volumul soluţiei (R este o specie moleculară neutră) şi vor determina o densitate de curent proporţională cu concentraţia superficială a speciei R, $c_R^S$, deoarece la începutul reducerii $c_R^v = 0$:

$$i = k_R c_R^s, \tag{5.310}$$

de unde:

$$c_R^s = \frac{i}{k_R}. \tag{5.310 a}$$

Considerînd reacţia la echilibru, aplicînd ecuaţia lui N e r n s t (ec. 5.33) şi trecînd la potenţialele raportate la *EHN*, se obţine:

$$\varepsilon_{O/R} = \varepsilon_{O/R}^0 + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{(i_l - i)/k_O}{i/k_R} + f = \tag{5.311}$$

$$= \varepsilon_{O/R}^0 + A + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{i_l - i}{i}, \tag{5.312}$$

unde $f$ este un termen ce conţine factorii de activitate referitori la speciile O şi respectivi R şi este constant în condiţii de concentraţie (forţă ionică) şi temperatură date, iar $A = f + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{k_O}{k_R}$, de asemenea o mărime constantă în condiţiile menţionate.

Cînd $i = \frac{1}{2} i_l$, argumentul logaritmului devine unitar şi

$$\varepsilon_{O/R} = \varepsilon_{O/R}^0 + A = \varepsilon_{1/2}. \tag{5.313}$$

$\varepsilon_{1/2}$ se numeşte potenţial de semiundă, deoarece corespunde semiînălţimii undei polarografice (v.fig. 5.63). El mai corespunde şi punctului de inflexiune de pe curba $\varepsilon$-$i$, unde a doua derivată a funcţiei $\varepsilon = \varepsilon(i)$ se anulează. Tabelul 5.21 conţine valorile cîtorva potenţiale de semiundă, raportate la *ECS*, în soluţii de bază conţinînd hidroxid de tetraetilamoniu (utilizat în special la analiza ionilor alcalini) şi amestecul de amoniac + clorură de amoniu. Din cauza variaţiei lui $\varepsilon_{1/2}$ cu natura soluţiei de bază şi a interferenţelor datorate formării amalgamului şi altor factori, valoarea lui $\varepsilon_{1/2}$ ca parametru ce ar permite identificarea calitativă a unei specii ionice date este în general îndoielnică.

*Tabelul 5.21*

**Valorile potențialelor de semiundă ale unor ioni metalici, raportate la *ECS***

| Fond electrolitic | $M^{z+}$ | $\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ (V/*ECS*) |
|---|---|---|
| Hidroxid de tetraetilamoniu | $Li^{+}$ | −2,31 |
| | $Mg^{2+}$ | −2,30 |
| | $Ca^{2+}$ | −2,22 |
| | $Sr^{2+}$ | −2,11 |
| | $K^{+}$ | −2,10 |
| | $Na^{+}$ | −2,07 |
| | $Ba^{2+}$ | −1,92 |
| | $Cr^{2+}$ | −1,58 |
| $NH_{3,aq} + NH_4Cl$ | $Mn^{2+}$ | −1,66 |
| | $Ga^{3+}$ | −1,60 |
| | $Fe^{2+}$ | −1,49 |
| | $Zn^{2+}$ | −1,35 |
| | $Co^{2+}$ | −1,29 |
| | $Ni^{2+}$ | −1,10 |
| | $Cd^{2+}$ | −0,81 |
| | $Cu^{2+}$ | −0,51 |
| | $Tl^{+}$ | −0,48 |

Se vede (ecuația 5.312) că reprezentînd $\varepsilon$ în funcție de $\lg\frac{i_l - i}{i}$ se obține o dreaptă, din a cărei pantă se poate calcula numărul $z$ al electronilor transferați în reacția de reducere; acordul sau dezacordul cu experiența oferă indicații asupra caracterului reversibil, respectiv ireversibil al reacției. Caracterul „reversibil" al reacției trebuie înțeles în sens cantitativ, el depinzînd de mărimea densității de curent de schimb, deoarece, în ultimă analiză, orice reacție este ireversibilă dacă valoarea densității de curent nete $i$ depășește de 3 ori valoarea densității de curent de schimb $i_0$.

Alura curbelor polarografice înregistrate experimental cu electrodul picător de mercur la reacții controlate cinetic de difuzie, diferă de forma oarecum idealizată din figura 5.63, din cauza influenței periodice a curentului de încărcare nefaradaic al stratului dublu. Ea se produce la fiecare nouă picătură, pe măsură ce aceasta crește, știind că mărirea suprafeței picăturii cu timpul cauzează creșterea capacității stratului dublu, ceea ce necesită un curent crescător pentru a menține potențialul constant. Acest efect este absent la polarografia anodică cu electrod rotitor de Pt, cu excepția cazului cînd capacitatea stratului dublu depinde de potențialul de electrod.

În determinările cantitative cu electrodul picător de mercur, reînnoirea permanentă a suprafeței constituie un avantaj esențial, deoarece se elimină interferența nedorită a impurităților ce s-ar acumula pe suprafața electrodului. Forma sferică a picăturii impune unele corecții referitoare la variația suprafeței cu timpul. Presupunînd o viteză de scurgere $v$ (grame/sec), masa picăturii la momentul $t$ este:

$$vt = \frac{4\pi r^3}{3} d, \qquad (5.314)$$

unde $r$ este raza picăturii, iar $d$ densitatea ei. Pentru suprafaţa $s_t$ la acelaşi moment $t$, avem:

$$s_t = 4\pi r^2 = 4\pi\left(\frac{3}{4\pi d}vt\right). \tag{5.315}$$

La 25°C, mai avem:

$$s_t = 0{,}8515(vt)^{2/3}. \tag{5.315 a}$$

Grosimea stratului de difuzie devine, aşa cum a arătat I l k o v i č,

$$\delta = \left(\frac{3}{7}\pi D_0 t\right)^{1/2}. \tag{5.316}$$

Rezultă că densitatea de curent limită $i_l$ la momentul $t$, este dată de aşa-numita ecuaţie a lui I l k o v i č:

$$i_l = i_{\lim} = (7{,}082 \cdot 10^4) z v^{2/3} t^{1/6} D_O^{1/2} c_O^v. \tag{5.317}$$

Concentraţia $c_O^v$ se exprimă în moli/cm³.

Valoarea medie $\bar{i}_l$ a densităţii de curent limită în cursul vieţii $\tau$ a picăturii este:

$$\bar{i}_l = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} i_l \, dt = 6{,}07 \cdot 10^4 z v^{2/3} \tau^{1/6} D_O^{1/2} c_O^v. \tag{5.318}$$

La viteză de scurgere constantă, curentul mediu apare independent de timp şi reprezintă şase şeptimi din valoarea lui $i_l$.

În practică, în locul măsurării valorilor $\bar{i}$ şi $\varepsilon$ corespunzătoare, pentru a determina concentraţia speciei O, se preferă măsurători relative, în care polarograma aparţinînd concentraţiei necunoscute se compară cu polarogramele unor standarde.

#### 5.5.3.1.3 **Electrodul în formă de disc rotitor**

O altă cale de obţinere a unor condiţii de difuzie bine definite o constituie utilizarea electrodului în formă de disc rotitor (fixat cu material inert-teflon, pvc), introdus în tehnica electrochimică de L e v i c i. Acest electrod (fig. 5.64) permite folosirea unui electrod solid pentru măsurători analoage celor efectuate cu electrodul picător de mercur şi constă dintr-un disc de metal rotitor în jurul centrului său, avînd una din feţe expusă către soluţie. Datorită rotirii, soluţia este pusă în mişcare, scurgîndu-se pe suprafaţa discului. Rezolvarea matematică a problemei difuziei convective, conduce la următoarea expresie a densităţii de curent limită:

$$i_l = 0{,}62 z \mathcal{F} s D_O^{2/3} v^{1/6} \omega^{1/2} c_O^v, \tag{5.319}$$

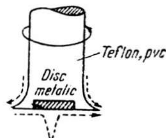


Fig. 5.64. Electrodul în formă de disc rotitor. Săgeţile punctate indică fluxul lichidului produs de rotaţie.

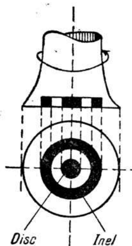


Fig. 5.65. Ansamblul disc-inel rotitor.

unde $s$ este suprafaţa discului; $v$ — viscozitatea cinetică a soluţiei, iar $\omega$ viteza unghiulară a discului.

Se observă că $i_l$ este independent de timp; pe lîngă aceasta, el este foarte stabil şi poate fi uşor calculat. Un alt avantaj îl constituie faptul, deja menţionat, că pe electrodul rotitor se pot studia atît reacţii catodice cît şi anodice, dacă metalul din care se confecţionează este judicios ales. O altă realizare a şcolii sovietice de electrochimie (Frumkin şi Levici) o constituie ansamblul disc rotitor-inel concentric, fixate pe acelaşi suport inert de masă plastică (fig. 5.65). Dacă pe discul rotitor se desfăşoară o reacţie de electrod oarecare, eventualele specii intermediare adsorbite pe disc, vor fi proiectate parţial pe inelul exterior. Polarizînd inelul la valori potrivite, este posibilă atragerea intermediarilor şi înregistrarea lor sub formă de curent corespunzător reacţiei de electrod pe care ei o suferă pe electrodul inelar.

Valoarea metodei constă în aceea că permite obţinerea de informaţii relativ la radicalii prezenţi pe suprafaţa electrodului, dacă ei sînt parţial şi slab adsorbiţi pe aceasta. Identificarea intermediarilor constituie o etapă importantă în determinările efectuate în vederea elucidării mecanismului de reacţie.

### 5.5.3.2 **Metoda potenţiostatică**

Se va considera metoda potenţiostatică mai întîi astfel încît condiţiile de rezolvare a ecuaţiei lui Fick, care determină viteza difuziei speciei reactive, să fie aceleaşi ca şi în metoda polarografică, adică electroliza să decurgă la potenţial de electrod constant.

Să vedem cum se desfăşoară experienţa la ridicarea polarogramei. Pe electrodul picător de mercur se aplică un potenţial determinat, care se măsoară în raport cu electrodul nepolarizabil (anodul) şi se înregistrează curentul care traversează celula de electroliză.

După desprinderea picăturii precedente, curentul începe din nou să crească, iar concentraţia substanţei care reacţionează la suprafaţa electrodului se micşorează; în aceste condiţii apare polarizarea de concentraţie. Dacă viteza specifică $k_0$ a reacţiei electrochimice este mai mare decît $10^{-2}$ cm/s, atunci pentru perioadele obişnuite de picurare de 2—5 s, concentraţia $c$ de la suprafaţa electrodului devine nulă, iar curentul este determinat de difuzia substanţei care reacţionează către suprafaţa electrodului, deoarece toată substanţa care difuzează spre electrod se descarcă instantaneu. Evident că în acest caz nu se poate spune nimic despre viteza reacţiei de electrod însăşi; din cele două etape succesive, difuzia substanţei la electrod şi reducerea electrochimică, cea mai lentă apare difuzia.

În primă aproximaţie viteza de difuzie (măsurată de densitatea curentului de difuzie) este invers proporţională cu $\sqrt{t}$, pe cînd viteza procesului de electrod nu depinde de timp. De aceea, dacă se micşorează timpul de electroliză, viteza etapei de difuzie, măsurată de curentul de difuzie, va

fi din ce în ce mai mare. La un timp nul curentul teoretic ar trebui să tindă spre $\infty$, dacă descărcarea ionilor decurge instantaneu. La o viteză finită de descărcare curentul corespunzător timpului de electroliză nul nu este $\infty$ ci e determinat de viteza etapei mai lente, care în aceste condiții este tocmai reacția de descărcare a ionilor.

Acesta este raționamentul care stă la baza metodei potențiostatice propusă în 1955 de G e r i s c h e r și V i e l s t i c h. Metoda constă în deplasarea bruscă a potențialului electrodului de la valoarea sa de echilibru $\varepsilon_e$ pînă la o valoare oarecare $\varepsilon$ și apoi înregistrarea variației de curent în funcție de timp, în cursul revenirii la echilibru. Deci, în metoda potențiostatică, potențialul nu rămîne constant în decursul întregii experiențe ci este modificat de către experimentator. De aceea o denumire mai corectă ar fi cea de metoda variației în trepte a potențialului de electrod.

Variația bruscă a potențialului de electrod în metoda potențiostatică reușește cu ajutorul unor instalații electronice numite potențiostate, iar variația în timp a curentului se înregistrează fie cu ajutorul unor galvanometre cu perioada de oscilație scurtă pe hîrtie fotosensibilă, fie cu oscilografe catodice 0 (v. fig. 5.66). Schema de principiu a instalației folosită în această metodă este reprezentată în figura 5.66. Blocul de bază al schemei îl constituie potențiostatul electronic *Ps* care reglează mărimea curentului care străbate celula astfel ca diferența de potențial dintre electrodul de studiat, *1*, și cel de referință, *3*, să varieze brusc de la $\varepsilon_e$ la $\varepsilon$, iar apoi să se păstreze constantă. Mărimile $\varepsilon_e$ și $\varepsilon$ se fixează dinainte cu ajutorul potențiometrelor obișnuite $P_1$ și $P_2$. Evident că forma de variație a potențialului, reprezentată în figura 5.67 este ideală, deoarece în mod practic, este întotdeauna necesar un interval de timp finit pentru ca potențialul să se modifice de la $\varepsilon_e$ la $\varepsilon$. De aceea, tendința fundamentală în construirea potențiostatelor constă în reducerea la minimum a acestui timp. Schema oricărui potențiostat cuprinde un amplificator de tensiune *Am*, lucrînd în regim relativ stabil. Acțiunea directă a acestuia permite reducerea timpului de modificare a potențialului pînă la $10^{-5}$s și chiar mai puțin.

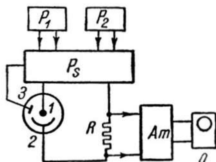



Fig. 5.66. Schema unei instalații pentru măsurători potențiostatice:

$P_1 P_2$ — potențiometre; $P_s$ — potențiostat; *Am* — amplificator; *O* — oscilograf; *1* — electrod de studiat; *2* — electrod auxiliar; *3* — electrod de referință.

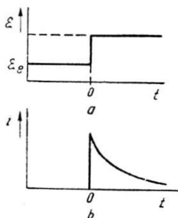
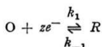



Fig. 5.67. Variația bruscă de potențial, urmată de răspunsul *i-t*.

Să vedem în ce fel se pot obţine parametri cinetici $i_0$, $k_0$ şi ai reacţiei electrochimice din curbele curent-timp. Pentru aceasta să considerăm, pentru a simplifica deducţiile, că potenţialul electrodului care se polarizează se modifică instantaneu şi că deci la $t > 0$, $\varepsilon_e \neq \varepsilon = const.$ Apoi să presupunem că reacţia electrochimică studiată este de forma



$$O + ze^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R$$

unde O şi R reprezintă reactantul (forma oxidată) şi produsul de reacţie (formă redusă) şi că reacţia nu are nici o etapă chimică lentă. Viteza de reacţie, exprimată prin densitatea de curent corespunzătoare este:

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_O}{c_O^v} exp \left[ -\frac{\alpha z \mathfrak{F}}{RT} (\varepsilon - \varepsilon_e) \right] - \frac{c_R}{c_R^v} exp \left[ \frac{(1-\alpha) z \mathfrak{F}}{RT} (\varepsilon - \varepsilon_e) \right] \right\}, \tag{5.320}$$

unde

$$i_0 = z \mathfrak{F} k_0 (c_O^v)^{1-\alpha} (c_R^v)^{\alpha}, \tag{5.321}$$

$c_O^v$ şi $c_R^v$ concentraţiile de volum ale reactantului şi produsului de reacţie; $c_O$ şi $c_R$ concentraţiile la suprafaţa electrodului ale aceloraşi specii, iar $k_0$ constanta de echilibru standard. Pentru a afla densitatea de curent în condiţii potenţiostatice, trebuie găsită dependenţa de timp a concentraţiilor $c_O$ şi $c_R$, adică să se determine funcţiile $c_O(0, t)$ şi $c_R(0, t)$ şi să se înlocuiască în relaţia de mai sus. Pentru aflarea acestor funcţii trebuie rezolvată cea de a doua lege a lui F i c k, în cazul ambelor specii:

$$\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial t} = D_O \cdot \frac{\partial^2 c_O(x, t)}{\partial x^2}; \tag{5.322}$$

$$\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial t} = D_R \cdot \frac{\partial^2 c_R(x, t)}{\partial x^2}. \tag{5.323}$$

în următoarele condiţii:

*a)* la $t = 0$

$$c_O(x, 0) = c_O^v, \quad c_R(x, 0) = c_R^v; \tag{2.18}$$

*b)* la $t > 0$ şi $x = \infty$

$$c_O(\infty, t) = c_O^v, \quad c_R(\infty, t) = c_R^v; \tag{2.19}$$

*c)*

$$D_O \left[ \frac{\partial c_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[ \frac{\partial c_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \tag{5.324}$$

întrucît suma fluxurilor de substanţe O şi R la suprafaţa electrodului este nulă.

În sfîrşit, dacă procesul este controlat numai de difuzie şi etapa de descărcare,

$$D_{\mathrm{O}}\left[\frac{\partial c_{\mathrm{O}}(x, t)}{\mathrm{d}x}\right]_{x=0} = \vec{k}_1 c_{\mathrm{O}}(0,t) - \vec{k}_{-1} c_{\mathrm{R}}(0, t), \qquad (5.325)$$

unde $D_{\mathrm{O}}$ şi $D_{\mathrm{R}}$ reprezintă constantele de difuzie ale speciilor O şi respectiv R.

Rezolvarea ecuaţiei lui Fick pentru aceste condiţii a fost efectuată de Kambara şi Tachi (1952). Nu vom reproduce mersul rezolvării, care urmează o cale complicată şi lungă ci vom da rezultatul final, pentru condiţiile cînd abaterea de la potenţialul $\varepsilon_e$ este mică, astfel ca $\varepsilon - \varepsilon_e$ să fie de ordinul cîtorva milivolţi, iar timpul $t$ scurs de la modificarea de potenţial să fie scurt (fig. 5.67). Atunci valoarea densităţii de curent este:

$$i \approx i_0 \frac{z\mathfrak{F}}{RT} (\varepsilon - \varepsilon_e)\left(1 - \frac{2Q}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}\right), \qquad (5.326)$$

unde

$$Q = \frac{k_1}{\sqrt{D_{\mathrm{O}}}} + \frac{k_{-1}}{\sqrt{D_{\mathrm{R}}}}. \qquad (5.327)$$

Expresia este utilizabilă pentru calculul parametrilor cinetici ai reacţiei din date experimentale. În acest scop se reprezintă densitatea de curent $i$ măsurată, în funcţie de $\sqrt{t}$. Dreapta, obţinută extrapolată la $t = 0$ duce la (fig. 5.68):

$$i_0 \frac{z\mathfrak{F}}{RT} (\varepsilon - \varepsilon_e),$$

de unde se poate calcula $i_0$, deoarece $\varepsilon - \varepsilon_e$ se cunoaşte.

Mărimea $i_0$ este densitatea curentului de schimb a reacţiei studiate numai în cazul difuziei liniare, care constituie unicul mod de transport al substanţei care reacţionează la suprafaţa electrodului; aportul de substanţă prin migrare şi convecţie se consideră nul. De aceea, măsurătorile se efectuează în prezenţa unui exces de soluţie de bază şi în astfel de condiţii ca raza de curbură a suprafeţei electrodului să depăşească net grosimea stratului de difuzie. Deoarece grosimea stratului de difuzie în primă aproximaţie este proporţională cu $\sqrt{Dt}$, iar timpul în metoda potenţiostatică este mic ($10^{-3} - 10^{-4}$ sec), condiţia difuziei liniare este satisfăcută pentru electrozi sferici atunci cînd raza picăturii este mai mare decît cîteva zecimi de mm. Aceste condiţii sînt necesare şi în cazul celorlalte metode de relaxare.

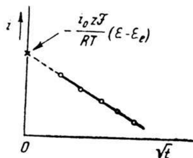


Fig. 5.68. Calculul densităţii de curent de schimb prin metoda potenţiostatică.

De obicei, în cercetarea acestor fenomene se apelează la electrozi de amalgam sub forma de picături atîrnate. Aşa de pildă, electrozii din amal-

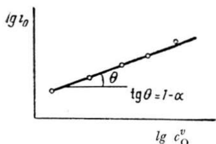



Fig. 5.69. Determinarea coeficientului de transfer prin metoda potențiostatică.

gam de cadmiu în soluții de sare de cadmiu se folosesc pentru urmărirea reacției:



$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(Hg)$$

Dacă concentrația ionilor $Cd^{2+}$ în soluție este egală cu concentrația cadmiului în amalgam (moli/l), atunci

$$c_O^v = c_R^v = c^v \text{ și } k_0 = \frac{i_0}{z \mathfrak{F} c^v}.$$

Pentru a obține pe $\alpha$ se efectuează măsurători la diverse concentrații $c_O^v$ păstrînd $c_R^v$ constant sau reciproc și se află densitatea de curent de schimb pentru fiecare concentrație. Apoi, după logaritmarea egalității (5.321)

$$\lg i_0 = \lg (z \mathfrak{F} k_0) + \alpha \lg c_R^v + (1 - \alpha) \lg c_O^v \tag{5.328}$$

se construiește graficul $\lg i_0$ în funcție de $\lg c_O^v$ cînd se obține o dreaptă, al cărei coeficient unghiular este $1 - \alpha$ (fig. 5.69). Cunoscînd pe $\alpha$, cu ajutorul relației (5.328) este posibilă calcularea constantei de viteză $k_0$. În acest caz, efectuarea experienței în condiții $c_O^v = c_R^v$ nu mai este necesară.

Condițiile reversibilității reacției electrochimice în condiții potențiostatice sînt satisfăcute atunci cînd

$$k_0 \geqslant 5 \sqrt{\frac{D}{t}}. \tag{5.329}$$

În polarografie $D \cong 10^{-5}$ cm²/s, iar $t \approx 3$ s și prin urmare:

$$k_0 \geqslant 5 \sqrt{\frac{10^{-5}}{3}} = 0{,}91 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}. \tag{5.330}$$

Astfel, dacă $k_0 \geqslant 10^{-2}$ cm/s, atunci din punct de vedere polarografic reacția electrochimică va fi în întregime reversibilă. În practică, metoda polarografică permite determinarea unor valori $k_0 \geqslant 10^{-4}$ cm/s, dar la viteze mari, precizia metodei se micșorează brusc.

În metoda potențiostatică, dacă $D = 10^{-5}$ cm²/s și timpul mediu se consideră $t \geqslant 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ s, atunci conform ecuației (5.329)

$$k_0 = 5 \sqrt{\frac{10^{-5}}{2{,}5 \cdot 10^{-4}}} = 1 \text{ cm/s},$$

practic limita lui $k_0$ este fixată la 0,2 cm/s.

În tabelul 5.22 sînt date mărimile lui $k_0$ pentru reacția de descărcare a cîtorva ioni de metal pe electrod de Hg.

*Tabelul 5.22*

**Valoarea lui $k_0$ pentru cîteva reacţii de reducere pe electrod de mercur**

| ion | fondul (1 *N*) | $k_0$ (cm/s) |
|---|---|---|
| $Cr^{3+}$ | KCl | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| $Bi^{3+}$ | $HClO_4$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| | HCl | 1 |
| | KCl | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| $Zn^{2+}$ | KBr | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| | KJ | $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ |
| | KCNS | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| $K^+$ | $[(CH_3)_4N]OH$ | 0,1 |
| $Na^+$ | $[(CH_3)_4N]OH$ | 0,4 |

Pe cale potenţiostatică este posibilă şi determinarea electrosorbţiei unor specii pe electrod. Pentru aceasta, electrodul polarizat iniţial la un potenţial la care echilibrul de adsorbţie este atins, este polarizat brusc la un alt potenţial, la care specia adsorbită este oxidată. Răspunsul de curent este înregistrat de-a lungul timpului, la un osciloscop. Presupunînd că oxidarea speciei adsorbite constituie unicul proces, cantitatea de electricitate consumată se calculează din aria delimitată de curbă şi axele de coordonate. Atunci cînd excluderea unor reacţii competitive este imposibil de presupus, practica impune două determinări: una în absenţa, iar cealaltă în prezenţa speciei studiate. Scăderea suprafeţei de sub curbă corespunzătoare celui dintîi caz din suprafaţa corespunzătoare celui de al doilea, permite evaluarea cantităţii de electricitate cerute de oxidarea speciei adsorbite; ea este proporţională cu suprafaţa haşurată din figura 5.70.

### 5.5.3.3 Metoda galvanostatică

Metoda galvanostatică este oarecum reciproca metodei potenţiostatice; aici, cu ajutorul unei instalaţii speciale se modifică brusc valoarea curentului care traversează celula de la zero pînă la o valoare oarecare determinată şi se înregistrează răspunsul electrodului sub formă de variaţie

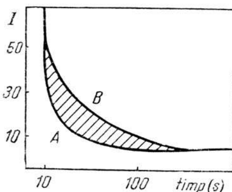



Fig. 5.70. Variaţia curentului cu timpul după modificare bruscă a potenţialului aplicat electrodului de platină-platinată:

în prezenţa benzenului (B) şi în absenţa lui (A). Electrolit apos de $H_2SO_4$ 1*N*.

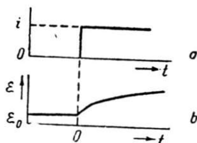



Fig. 5.71. Principiul metodei galvanostatice.

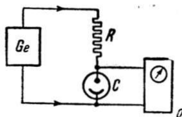



Fig. 5.72. Schema de principiu a unei instalații galvanostatice.

în timp (fig. 5.71) a potențialului. Deoarece în absența unui curent exterior se manifestă potențialul de echilibru $\varepsilon_e$ de fapt se înregistrează diferența potențialelor sau supratensiunea $\eta = -(\varepsilon - \varepsilon_e)$; din funcția $\eta = f(t)$ se pot obține parametri cinetici ai reacției. Similar cu metoda potențiostatică și aici în cursul experienței curentul nu se păstrează constant ci variază de la zero pînă la o valoare constantă; de aceea riguros vorbind, metoda galvanostatică se mai numește și metoda creșterii în trepte a curentului.

Schema de principiu a metodei galvanostatice este reprezentată în figura 5.72, în care pentru simplitate cel de al doilea electrod funcționează simultan ca electrod auxiliar și de referință. Rezistența $R$ se alege astfel încît să depășească cu mult rezistența soluției din celula de electroliză. În acest caz, la tensiune constantă în generatorul *Ge* intensitatea curentului $I$ se păstrează constantă. Prin montajul din figura 5.72 se observă o cădere ohmică de potențial constantă, egală cu produsul $R_{sol}\ I$ și măsurată de oscilograful *o*. Pentru a o exclude, de obicei celula se leagă într-una din ramurile unei punți de conductibilitate (fig. 5.73). Cînd este satisfăcută egalitatea

$$\frac{R}{R_{sol}} = \frac{R_2}{R_1}, \tag{5.331}$$

atunci căderea ohmică de potențial din celulă este egală cu căderea de potențial de-a lungul rezistenței $R_1$, iar oscilograful nu înregistrează decît supratensiunea $\eta$. Mărimea curentului care traversează celula se determină din căderea de potențial la rezistența $R$ constantă ($I = V/R$).

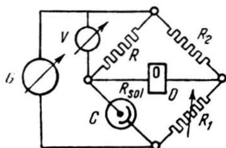



Fig. 5.73. Legarea celulei de electroliză dintr-o instalație galvanostatică, într-un montaj de conductibilitate.

Să vedem acum modul în care din curba experimentală $\eta = f(t)$ se pot obține parametri cinetici ai reacției de electrod: $k_0$ și coeficientul de transfer $\alpha$.

Să considerăm reacția de reducere $O + ze^- \rightleftharpoons R$ și satisfăcute următoarele condiții:

— soluția nu se agită;

— în soluție există un exces de soluție de bază;

— procesul se desfăşoară în condiţii de difuzie liniară (semiinfinită). În acest caz, viteza $i$ a reacţiei este exprimată de relaţia (5.320). Făcînd $-(\varepsilon - \varepsilon_e) = \eta$, se obţine:

$$i = i_0 \left[ \frac{c_O}{c_O^v} exp\left(\frac{\alpha z \mathfrak{F} \eta}{RT}\right) - \frac{c_R}{c_R^v} exp\left(-\frac{(1-\alpha) z \mathfrak{F} \eta}{RT}\right) \right]. \tag{5.332}$$

Pentru a obţine $c_O(x, t)$ şi $c_R(x, t)$ trebuie să se rezolve din nou a doua ecuaţie a lui F i c k; în afara condiţiilor (2.18), (2.19) şi (5.324) întîlnite la metoda potenţiostatică, mai trebuie îndeplinită şi următoarea:

$$i = z \mathfrak{F} D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x}\right)_{x=0} = const. \tag{5.333}$$

Rezolvarea ecuaţiilor duce la următoarele expresii ale lui $c_O$ şi $c_R$, la $x = 0$:

$$c_O = c_O^v - \frac{2i}{z\mathfrak{F}} \sqrt{\frac{t}{\pi D_O}}, \tag{5.334}$$

$$c_R = c_R^v + \frac{2i}{z\mathfrak{F}} \sqrt{\frac{t}{\pi D_R}}. \tag{5.335}$$

Înlocuind aceste valori în expresia lui $i$ se obţine o relaţie generală pentru dependenţa lui $\eta$ în funcţie de timp. O simplificare convenabilă se obţine atunci cînd se consideră numai acele mărimi ale lui $i$ pentru care $\eta \ll \frac{RT}{z\mathfrak{F}}$ adică $\eta \approx 2 - 5$ mV. În aceste condiţii exponenţialele se pot dezvolta în serie; limitîndu-ne la primii doi termeni, se obţine:

$$i \approx i_0 \left( \frac{c_O}{c_O^v} - \frac{c_R}{c_R^v} + \frac{z\mathfrak{F}}{RT} \eta \right). \tag{5.336}$$

Înlocuind în (5.336) valorile lui $c_O$ din (5.334) şi $c_R$ din (5.335) şi exprimînd pe $\eta$ se obţine:

$$\eta \approx \frac{RT}{z\mathfrak{F}} i \left[ \frac{2}{z\mathfrak{F}\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{c_O\sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R\sqrt{D_R}} \right) \sqrt{t} + \frac{1}{i_0} \right], \tag{5.337}$$

sau

$$\eta \approx \frac{RT}{z\mathfrak{F}} i \left( \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} + \frac{1}{i_0} \right), \tag{5.338}$$

unde:

$$N = \frac{1}{z\mathfrak{F}} \left( \frac{1}{c_O^v \sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^v \sqrt{D_R}} \right). \tag{5.339}$$

Relaţia (5.338) s-ar putea utiliza pentru obţinerea lui $i_0$ din variaţia lui $\eta$ în funcţie de timp, observată experimental, dacă ea ar fi valabilă. În

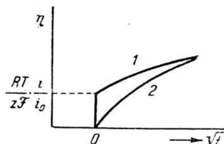



Fig. 5.74. Variaţia supratensiunii în funcţie de $\sqrt{t}$;
*1* — curba teoretică şi *2* — curba experimentală.

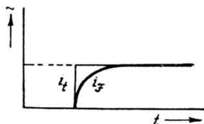



Fig. 5.75. Variaţia în timp a componentei faradaice.

realitate ea nu corespunde cu experienţa, deoarece în loc să fie satisfăcută condiţia $\eta = 0$ cînd $t = 0$, relaţia dă valoarea nenulă:

$$\eta = \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \cdot \frac{i}{i_0}. \tag{5.338 a}$$

La valori $t \neq 0$ variaţia teoretică a lui $\eta$ devine proporţională cu $\sqrt{t}$ (curba *1*, fig.5.74); în realitate, se obţine curba 2 din figura 5.75.

Divergenţa dintre experienţă şi teorie este legată de faptul că la rezolvarea ecuaţiei lui F i c k nu se ia în considerare curentul de încărcare al stratului dublu electric. Astfel, atunci cînd se vorbeşte despre variaţia treptată a curentului, se modifică suma

$$i_F + i_{sd} = i_T, \tag{5.340}$$

unde $i_F$ este curentul necesar reacţiei electrochimice (component faradaic) iar $i_{sd}$ curentul de încărcare al stratului dublu electric (component nefaradaic); $i_T$ este curentul total. Dacă în intervalul de potenţial studiat, capacitatea diferenţială a stratului dublu este $C_{sd}$,

$$i_{sd} = C_{sd} \frac{d\eta}{dt}, \tag{5.341}$$

iar componenta faradaică devine:

$$i_{\mathfrak{F}} = z\mathfrak{F}D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{5.342}$$

După cum s-a spus, în primul moment, trebuie să ne aşteptăm la o variaţie bruscă a lui $\eta$, cînd atît derivata $d\eta/dt$ cît şi curentul de încărcare sînt mari. Ulterior, supratensiunea se măreşte mult mai lent, devenind predominant curentul faradaic, care nu rămîne constant la valori crescătoare ale lui $t$, aşa cum cere condiţia (5.333); de aici şi neconcordanţa semnalată mai sus. În realitate curentul faradaic se modifică în timp aşa cum indică figura 5.75. Pentru rezolvarea corectă a dependenţei $\eta = f(t)$ în locul condiţiei (5.333) trebuie scrisă condiţia următoare:

$$i = C_{sd} \frac{d\eta}{dt} + z\mathfrak{F}D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x}\right)_{x=0} = const. \tag{5.343}$$

Rezolvarea ecuaţiei lui F i c k în asemenea condiţii limită se dovedeşte extrem de complicată; în cazul particular $\eta \ll \frac{RT}{z\mathcal{F}}$ ea a fost efectuată relativ recent (B e r z i n s şi D e l a h a y, 1955). În aceste condiţii şi la valori $t < 5 \cdot 10^{-5}$ s, funcţia $\eta = f(t)$ ia forma:

$$\eta \approx \frac{RT}{z\mathcal{F}}\, i \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} - \frac{RTN^2}{z\mathcal{F}}\, C_{sd} + \frac{1}{i_0}\right) \tag{5.344}$$

Se observă că relaţia (5.344) se deosebeşte de ecuaţia (5.338) prin termenul al doilea din paranteză şi coincide cu ea pentru condiţia $C_{sd} = 0$. Din relaţia (5.344) rezultă că variaţia de potenţial $\eta$ este alcătuită din 3 componente corespunzătoare produselor dintre factorul comun şi cei 3 termeni din paranteză; ele se numesc, pe rînd: supratensiune de concentraţie, supratensiune de încărcare a stratului dublu şi supratensiune electrochimică. Dacă termenul care exprimă supratensiunea de concentraţie este îndeajuns de mare în comparaţie cu ceilalţi doi din ecuaţia (5.344) se poate deduce $i_0$ şi prin măsurători la diverse concentraţii, constanta de viteză $k_0$ şi coeficientul de transfer $\alpha$.

Să evaluăm posibilităţile de bază ale metodei galvanostatice, pornind de la condiţiile următoare: relaţia este valabilă numai la $t > 5 \cdot 10^{-5}$s., iar termenul polarizării electrochimice, cel de al treilea în (5.344) trebuie să fie cel puţin 1/5 din valoarea polarizării de concentraţie (cel dintîi din relaţia (5.344)), adică $\frac{1}{5}\frac{2N}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} \leqslant \frac{1}{i_0}$.

Fie

$$c^v_{\mathrm{O}} = c^v_{\mathrm{R}} = c^v$$

şi

$$D_{\mathrm{O}} = D_R = D = 10^{-5}\ \mathrm{cm^2/s},$$

atunci

$$i_0 = z\mathcal{F} k_0 c^v$$

iar

$$\frac{2 \times 2}{5\sqrt{\pi}\, z\mathcal{F} c^v \sqrt{D}}\sqrt{t} \leqslant \frac{1}{z\mathcal{F} k_0 c^v},$$

de unde

$$k_0 \leqslant \frac{5\sqrt{\pi D}}{4\sqrt{t}} = \frac{5}{4}\sqrt{\frac{3{,}14 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-5}}} \approx 1\ \mathrm{cm/s}.$$

Deci metoda permite studierea unor reacţii electrochimice a căror constantă de viteză $k_0 \leqslant 1$ cm/s.

Calculul parametrilor cinetici ai reacţiei după curbele experimentale, cu ajutorul relaţiei (5.344), se face în felul următor: mai întîi se repre-

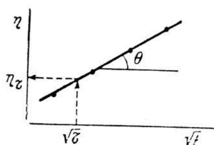



Fig. 5.76. Variaţia supratensiunii cu $\sqrt{t}$.

zintă grafic $\eta$ în funcţie de $\sqrt{t}$, cînd se obţine o dreaptă (fig. 5.76), al cărei coeficient unghiular valorează:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2RT\,i\,N}{z\,\mathfrak{F}\sqrt{\pi}} \tag{5.345}$$

Se determină apoi un timp oarecare $\tau$, la care să fie satisfăcută condiţia:

$$\eta_\tau = \frac{RT}{z\mathfrak{F}}\,\frac{i}{i_0} \tag{5.346}$$

cînd evident:

$$\frac{2N\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} = \frac{RT\,N^2}{z\mathfrak{F}}\,C_{sd}, \tag{5.347}$$

de unde:

$$\sqrt{\tau} = \frac{RT}{z\mathfrak{F}}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,NC_{sd} = \frac{\pi}{4}\,\frac{C_{sd}}{i}\operatorname{tg}\theta. \tag{5.348}$$

Se observă că pentru exprimarea lui $\sqrt{\tau}$ trebuie cunoscută capacitatea $C_{sd}$ a stratului dublu electric, care se determină printr-o altă metodă. O dată valoarea $\tau$ cunoscută, pe graficul $\eta$-$\sqrt{t}$ se caută valoarea $\eta_\tau$ corespunzătoare şi cu relaţia (5.346) se calculează $i_0$. În sfîrşit, cunoscînd $i_0$, pentru diverse valori $c_O^v$ la $c_R^{v'}$ = const se determină $k_0$ şi $\alpha$, prin metoda descrisă în secţiunea precedentă.

În tabelul 5.23 sînt date rezultatele cercetărilor galvanostatice asupra reacţiei $Cd^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd(Hg)$ pe electrod de mercur şi folosind ca fond electrolitic o soluţie 1 *M* de $Na_2SO_4$.

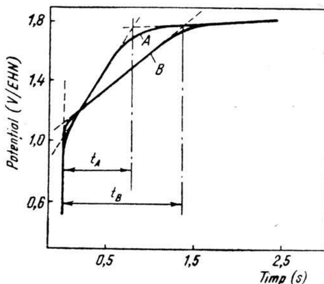
*Tabelul 5.23*

**Parametri cinetici ai reacţiei $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(Hg)$ determinaţi prin metoda galvanostatică (fond electrolitic: $Na_2SO_4$ 1 *M*)**

| $c_O^v \cdot 10^7$ | $\tau \cdot 10 (V/s^{1/2})$ | $\sqrt{\tau} \cdot 10^3 (s^{1/2})$ | $\eta_\tau$(mV) | $i_0 \cdot 10^3 A/cm^2$ | $k_0 \cdot 10^2$ cm/s |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0,242 | 0,716 | 0,40 | 3,03 | 4,48 |
| 5 | 0,490 | 1,45 | 0,70 | 1,73 | 4,56 |
| 2,5 | 0,990 | 2,90 | 1,20 | 1,01 | 4,43 |
| 1,0 | 2,41 | 7,11 | 2,45 | 0,494 | 4,41 |

O variantă galvanostatică, efectuată în regim de tranziţie poate servi la determinarea gradului de acoperire a electrodului (electrocatalizor). Ca şi la metoda precedentă, electrodul este menţinut mai întîi la potenţialul la care se doreşte cunoaşterea acoperirii cu specia electrosorbită, un timp suficient de lung pentru a se atinge echilibrul de adsorbţie, iar apoi este supus unui impuls de curent constant, după care se urmăreşte modifi-

Fig. 5.77. Variaţia în timp a potenţialului după un impuls de curent aplicat electrodului de platină platinată aflat în $H_2SO_4$ 1$N$; $A$ — în absenţa benzenului şi $B$ — în prezenţa benzenului.




carea în timp a potenţialului. Curbe tipice de acest gen sînt reprezentate în figura 5.77 în care produsul dintre $t_B - t_A$ şi intensitatea de curent aplicată reprezintă sarcina necesară pentru oxidarea speciei adsorbite. Fracţia de acoperire se obţine prin raportarea acestei cantităţi de electricitate la cantitatea de electricitate reclamată de oxidarea completă a unui strat monomolecular de specie adsorbită.

### 5.5.3.4 Bazele metodei culostatice

Prin această metodă, electrodul aflat iniţial în stare de echilibru, este perturbat prin trecerea unei cantităţi de electricitate date de-a lungul unui timp extrem de scurt (de exemplu 0,1 μs). Relaxarea electrodului spre starea de echilibru este apoi urmărită prin variaţia potenţialului cu timpul (B a r k e r, D e l a h a y ş.a.)

Aflarea funcţiei $\eta = f(t)$ este simplă în cazul cînd reacţia electrochimică se rezumă numai la transferul de sarcină şi perturbarea din starea de echilibru nu este apreciabilă (de exemplu $|\eta| \leqslant 5$ mV). Cantitatea de electricitate este consumată în stratul dublu de către curentul faradaic rezultat din reacţia de transfer de sarcină. În aceste condiţii:

$$i = \frac{z\mathcal{F}}{RT} i_0 \eta. \tag{5.338 a}$$

Forma integrată a ecuaţiei (5.338 $a$) este:

$$\eta = \eta_0 \, exp\left(-\frac{t}{\theta}\right), \tag{5.349}$$

unde $\theta$ este timpul de relaxare, iar $\eta_0$ valoarea lui $\eta$ corespunzătoare la $t = 0$. Timpul de relaxare este:

$$\theta = \frac{C_{sd} RT}{i_0 z \mathcal{F}}. \tag{5.350}$$

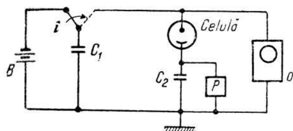



Fig. 5.78. Schema de principiu a unui culostat

Deoarece impedanța capacitivă este mult mai mică decît rezistența faradaică pentru un impuls de curent foarte scurt, întreaga cantitate de electricitate $Q$ ce traversează electrodul se poate considera utilizată la încărcarea stratului dublu, astfel că,

$$\eta_0 = \frac{Q}{C_{sd}}, \tag{5.351}$$

capacitatea stratului dublu s-a considerat constantă în domeniul îngust de potențial observat experimental, în timpul de încărcare $t \ll \theta$.

Întrucît în cursul relaxării se scurge un curent foarte mic, pierderile ohmice nu vor influența măsurătorile de timp de relaxare. Acest fapt facilitează studierea unor soluții și electrozi avînd conductibilitate electrică redusă.

Cunoscînd $C_{sd}$ și determinînd experimental pe $\theta$, este posibilă calcularea densității curentului de schimb $i_0$, iar apoi a lui $k_0$ și a coeficientului de transfer $\alpha$.

Figura 5.78 reproduce schema de principiu a unui culostat; condensatorul $C_1$ (avînd de exemplu 30μμF) este încărcat la un potențial cunoscut (10 V) cu ajutorul unei baterii $B$ și apoi descărcat prin celula de electroliză. Înainte de descărcare potențiometrul $P$ este ajustat astfel încît să compenseze *FEM* a pilei, ceea ce permite o mai bună observare a variației lui $\eta$ în timp la osciloscopul $O$. Condensatorul $C_2$ servește la șuntarea potențiometrului pentru a elimina modificarea caracteristicilor pulsului din cauza inducției și a rezistenței potențiometrului.

### 5.5.4 METODE FIZICO-CHIMICE DE CERCETARE A MECANISMULUI DE REACȚIE

Cercetarea „in situ" a interfeței electrod-soluție, unde se consumă reactanții sau iau naștere produșii de reacție și diverși intermediari, se poate efectua cu bune rezultate, printre altele și cu ajutorul unor metode optice și cu metoda rezonanței electronice de spin (*RES*). Dintre metodele optice trebuie menționată spectroscopia de reflexie, analiza luminii transmise prin electrozi transparenți și elipsometria.

#### 5.5.4.1 Reflexie totală atenuată

Această tehnică se bazează pe trecerea unui fascicul de lumină printr-un electrod transparent astfel încît el să atingă interfața electrod-soluție dinspre electrod. Dacă unghiul de incidență al fasciculului de lumină depășește unghiul critic, lumina va fi total reflectată, cu condiția ca pe interfață sau în vecinătatea ei să nu se găsească specii absorbante optic. Considerații teoretice, întărite de constatări experimentale au condus la concluzia că fasciculul luminos pătrunde în faza de soluție o fracțiune

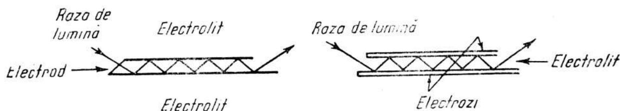



Fig. 5.79. Aranjamente optice pentru studierea prin reflexie a interfeței electrod-electrolit.

de lungime de undă, chiar și atunci cînd unghiul de incidență depășește unghiul critic limită. Prin urmare coeficientul de reflexie este sensibil la speciile absorbante aflate în soluție pînă la distanțe care măsurate de la suprafața electrodului, depășesc stratul difuz în condiții obișnuite. Pentru a mări sensibilitatea globală față de speciile adsorbite pe electrod sau aflate în soluție, în vecinătatea sa, se obișnuiește utilizarea unui aranjament care să permită un mare număr de reflexii (fig. 5.79).

S-a observat că metoda este mai sensibilă pentru molecule adsorbite avînd mase moleculare mai mari, dar substanțial mai puțin sensibilă decît la studiul interfețelor gaz-solid.

### 5.5.4.2 Reflexie externă

Reflexia sau difuzia externă s-a folosit cu succes la examinarea spectrelor IR ale speciilor adsorbite cum sînt hidrogenul atomic, etilena sau oxidul de carbon, la interfața metal-gaz. Dar, din cauza opacității apei și a majorității solvenților polari în domeniul infraroșu, tehnica reflexiei externe nu a fost folosită la studiul „in situ" a interfeței electrod-electrolit în lumină infraroșie. Recent (K o c h și S c a i f e, 1966) tehnica a fost folosită la studiul „in situ", cu lumină vizibilă și ultravioletă (260 — — 660 nm) a unor electrozi metalici de Pt, Au și Ni aflați în contact cu o soluție $H_2SO_4$; modificări substanțiale s-au observat la diverse potențiale, dar legătura lor cu proprietățile superficiale nu este tocmai clară.

### 5.5.4.3 Transmisie directă

Electrozi transparenți la lumina vizibilă și ultravioletă sub incidență normală au fost folosiți pentru studierea intermediarilor și a produșilor de reacție. Electrozii constau dintr-un strat de oxid de Staniu (IV) depus pe sticlă și sînt stabili timp de aproximativ o zi în soluții avînd *p*H-ul cuprins între 1 și 10 și conținînd agenți oxidanți sau reducători blînzi; domeniul de potențial explorabil cu aceștia este ceva mai larg decît cel corespunzător electrodului de platină.

În contrast cu tehnica reflexiei interne, metoda prin transmisie este convenabilă pentru urmărirea variațiilor de concentrație de-a lungul unor distanțe mari de la suprafața electrodului și este adecvată pentru urmărirea proceselor chimice omogene care preced sau succed etapa eterogenă de transfer de sarcină.

Fie reacţia de transfer de tipul:



$$R \rightarrow O + ze^- \qquad (5.\ XXXIX)$$

unde R şi O reprezintă mereu speciile redusă şi respectiv oxidată. Dacă O absoarbe lumina şi este absent iniţial, absorbanţa $A$ la densitatea de curent de difuzie limită este dată de ecuaţia:

$$A = 2\mu_0 c_R^v \left(D_R \frac{t}{\pi}\right)^{1/2}, \qquad (5.352)$$

unde $\mu_0$ este absorbţia molară a speciei O. Dacă etapa chimică este cuplată cu una de transfer de sarcină, absorbanţa deviază de la dependenţa liniară în funcţie de $\sqrt{t}$. Construirea curbelor $A = f(t)$ se poate face folosind calculatoare electronice (computere). Folosindu-se această cale, s-au putut verifica mecanismele de oxidare ale *o*-toluidinei în soluţie apoasă şi a *N,N'*-difenil-*p*-fenilendiaminei în acetonitril (1968). Ele constau din următoarele două etape:



$$R \rightarrow S + e^- \qquad (5.XL)$$



$$S \rightarrow O + e^- \qquad (5.\ XLI)$$

unde S este un intermediar.

### 5.5.4.4 Elipsometrie

Aplicarea elipsometriei la cercetări electrochimice ,,in situ'' a fost făcută de B o c k r i s şi R e d d y (1963–65). În principiu, metoda constă în analizarea unui fascicul de lumină monocromatic, polarizat eliptic şi reflectat de interfaţa electrod-electrolit (fig. 5.80). Modificările de fază şi de amplitudine măsurate în analizor sînt destul de mari pentru a permite detecţia formării unor filme avînd grosimi medii de cel puţin 0,01 — — 0,02 nm.

Metoda a fost aplicată la studiul formării oxidului pe platină şi al pasivării nichelului şi fierului. Dar, deoarece măsurătorile s-au efectuat cu lumină monocromatică, informaţiile obţinute reflectă în măsură relativ mică specificitatea filmelor sau a straturilor adsorbite. Utilizarea unor domenii mai largi de lungimi de undă şi a unor elipsometre — scanner automate, ar putea oferi date mult mai specifice asupra interacţiunilor legate de formarea straturilor de la interfaţa electrod-electrolit.

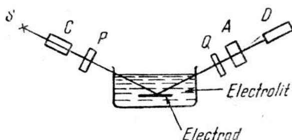



Fig. 5.80. Schema de principiu a unui elipsometru.

### 5.5.4.5 Rezonanţă electronică de spin (RES)

Multe reacţii de electrod organice se desfăşoară cu formarea intermediară de radicali liberi şi radicali ionici. *RES* constituie o metodă de identificare a lor şi de urmărire a variaţiilor de concentraţie. Spectrele

*RES* ale acestor radicali oferă informaţii referitoare la interacţiunile dintre ei şi solvent sau alte substanţe dizolvate, avînd influenţă asupra mecanismului de reacţie.

S-au folosit două aranjamente diferite: cu celula de electroliză aşezată în interiorul cavităţii rezonante şi în afara ei şi transferul radicalilor în cavitate prin circulaţie. Cel dintîi are avantajul unei bune sensibilităţi faţă de speciile generate pe electrodul studiat, dar este însoţit de inconvenientul unor interfeţe între electrod şi cavitatea rezonanţei. De asemenea, el este preferabil pentru studierea unor radicali cu viaţă scurtă ($< 1$ s). Dimpotrivă, al doilea aranjament e mai potrivit pentru studierea radicalilor cu viaţă mai lungă şi are avantajul menţinerii la un nivel constant a concentraţiei de radical ce se scurge prin cavitatea rezonantă. Neuniformitatea concentraţiei de radical în varianta generării în cavitate, duce la calcule foarte complicate, care pot fi îngreunate, în studiile cantitative, de convecţia naturală.

Metoda *RES* a fost aplicată la studiul multor reacţii de electrod organice, printre care se pot menţiona: reducerea nitroderivatelor aromatici şi alifatici, oxidarea dimetilanilinei ş.a. Alături de apă, s-au folosit şi solvenţi organici; în aceştia din urmă, adeseori radicalii liberi şi cei ionici posedă stabilităţi mai pronunţate.

### 5.5.5 ALTE METODE

În unele reacţii care se desfăşoară pe electrozi avînd suprafeţe mari, proprietăţile speciilor adsorbite se pot deduce din observarea vitezei de dizolvare a gazului de pe suprafaţa electrodului, în funcţie de potenţial, în circuit deschis. Cantitatea de gaz degajat se poate exprima în termeni de micşorare a acoperirii cu speciile chimice studiate sau a sarcinii echivalente asociate şi cînd aceasta se cunoaşte ca funcţie de potenţial, se poate calcula capacitatea echivalentă.

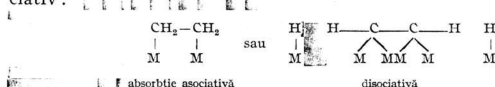
O tehnică automatizată a fost dezvoltată de către Conway şi Bourgault şi aplicată la studiile asupra electrodului de oxid de nichel, pe care degajarea oxigenului în circuit deschis, avea loc după o polarizare prealabilă.

Se ştie că pentru măsurători exacte (de 1%) sînt necesari cîţiva $cm^3$ de gaz, ceea ce echivalează în cazul oxigenului cu o cantitate de electricitate de circa 100 coul. Pentru oxigenul adsorbit atomic (*O*), sarcina reclamată de acoperirea 1 $cm^2$ de suprafaţă reală de electrod va fi de $\sim 250\,\mu$ coul; deci suprafaţa reclamată de cei aproximativ 100 coul va fi de $\sim 4 \cdot 10^5$ $cm^2$. Cu electrozi poroşi, această suprafaţă este realizată cu o cantitate de 1 gram; metoda este utilă pentru studiul suprafeţelor electrocatalice poroase din pilele de combustie.

În unele reacţii organice, cum ar fi, sinteza Kolbe, natura chimică a radicalilor produşi pe suprafaţă se poate indica prin reacţii cu substanţe adecvate din substrat (suprafaţă). De exemplu la electroliza cu acetat, în prezenţa unor substraturi diferite se produc derivaţi acetilaţi, acetoxilaţi şi metilaţi, sugerînd producerea radicalilor $CH_3CO^\bullet$ şi $CH_3^\bullet$, cît şi $CH_3COO^\bullet$; cel din urmă apare în urma descărcării ionului $CH_3COO^-$ la

suprafaţa electrodului, iar $CH_3^{\bullet}$ din decarboxilarea eterogenă a radicalului acetoxil; etanul produs în această reacţie poate rezulta prin dimerizarea radicalilor $CH_3^{\bullet}$.

Radicalii chemisorbiţi disociativi, probabil implicaţi ca intermediari în oxidarea hidrocarburilor în pilele de combustie, nu au fost caracterizaţi pînă acum. Totuşi, prin analogie cu reacţiile care se desfăşoară la interfaţa solid/gaz, în absenţa fazei lichide, se poate presupune că hidrocarburi nesaturate, cum ar fi etilena, sînt iniţial adsorbite fie asociativ, fie disociativ:




aşa cum rezultă din spectrele de adsorbţie în infraroşu. Hidrocarburile saturate se pot adsorbi numai prin mecanismul disociativ, implicînd un anumit grad de dehidrogenare şi de producere a unor radicali mono-(de exemplu etil) sau bivalenţi (de exemplu etilen). În general, radicalii implicaţi ca intermediari în oxidările hidrocarburilor se pot studia avantajos folosind de exemplu trasori ($C^{14}$) şi cromatografia gazoasă a intermediarilor, produşi la diverse potenţiale. Faptul că oxidarea completă a hidrocarburilor la $CO_2$ se poate desăvîrşi în pilele de combustie nu trebuie să creeze impresia că în general intermediari mai complicaţi nu se pot forma.

Adsorbţia unor specii convenabil marcate se poate măsura „in situ" ca o funcţie de concentraţie, potenţial şi temperatură. Electrodul studiat trebuie să fie îndeajuns de subţire pentru ca radioactivitatea speciilor adsorbite marcate să poată fi măsurată de cealaltă parte a sa. O calibrare corespunzătoare permite calculul acoperirii cu viteza de numărare.

### 5.5.6 FOLOSIREA CALCULATOARELOR ÎN STUDIILE DE CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ. PERSPECTIVE

Calculatoare digitale de mare viteză au fost aplicate cu succes în studiile asupra cineticii de electrod, iar azi se consideră, în unele cazuri, absolut indispensabile. Calculatorul digital a facilitat obţinerea soluţiilor numerice ale ecuaţiilor diferenţiale des întîlnite în diversele metode electrochimice şi pentru care nu existau mai înainte decît soluţii aproximative, aplicabile în condiţii restrînse. Dar chiar şi atunci cînd sînt disponibile soluţii explicite, folosirea calculatoarelor este preferată pentru prelucrarea datelor experimentale din următoarele două motive: cîştigul de timp şi marea precizie.

Într-un număr din ce în ce mai mare de cercetări de cinetică de electrod semnalele de răspuns date de aparatura electrochimică sînt convertite în cod (limbaj) digital; în acest sens pot fi citate: automatizarea prelucrării datelor de voltametrie şi a celor de măsurători galvanostatice şi potenţiostatice (B r e i t e r, 1965—66), utilizarea analizorului multicanal în cronocoulometrie (L a u e r şi O s t e r y o u n g, 1966) ş.a. Cu asemenea

metode timpul necesar prelucrării datelor este micşorat cu cel puţin un ordin de mărime, fără a lua în considerare şi precizia mult mai mare. Introducerea datelor în calculator şi legarea acestuia în circuitul experimental, permite simultan atît controlul experienţei cît şi prelucrarea paralelă a datelor. Un asemenea montaj este redat schematic în figura 5.81. (L a u e r ş.a., 1967). Calculatorul impune perturbarea dorită în celula de electroliză, activează convertizorul analog—digital (*CAD*), înmagazinează semnalele *CAD*-ului, analizează datele înmagazinate în conformitate cu programarea stabilită şi traduce datele analizate într-o formă adecvată (înregistrarea numerică sau înscrierea unei curbe). Rezultatele finale analizate sînt disponibile după 10—100 s după terminarea experienţei, în funcţie de viteza calculatorului şi natura programării.

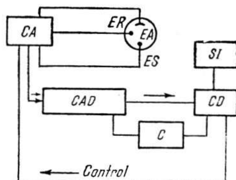



Fig. 5.81. Schema unui montaj destinat studierii proceselor de electrod, în care dirijarea operaţiilor şi prelucrarea datelor se face cu un calculator digital:

*EA* — electrod auxiliar; *ER* — electrod de referinţă; *ES* — electrod de studiat; *CA* — control analog al celulei de electroliză; *CAD* — convertizor analog-digital; *CD* — calculator digital; *SI* — semnale de ieşire; *C* — ceas.

Tehnicile disponibile azi pentru studiul cineticii de electrod au atins un nivel ridicat. Cu excepţia proceselor foarte rapide, rezultatele obţinute pentru unul şi acelaşi proces concordă la diverşii autori atunci cînd se studiază pe electrodul de mercur. Situaţia nu se regăseşte la electrozi solizi, pentru care, reproductibilitatea continuă să constituie o problemă. Măsurătorile pe electrozii solizi sînt complicate de neomogenităţile suprafeţei, chiar şi în cazul monocristalelor şi de lipsa de date suficiente referitoare la stratul dublu care să permită efectuarea unor corecţii.

Problema principală ce se pune astăzi electrochimistului în legătură cu studierea proceselor de electrod, nu constă în elaborarea de noi metode de măsurare a constantei de viteză ci mai degrabă în aprofundarea înţelegerii cantitative a efectelor pe care le au diverşi factori asupra mecanismului şi a constantei de viteză. Pentru aceasta experimentatorului îi stau la dispoziţie metode de abordare a nivelului molecular — microscopic, privind proprietăţile structurale şi electronice ale interfeţei electrod-electrolit şi procesele care au loc aici. Promiţătoare sub acest raport, par să fie metodele care permit cercetarea „in situ", cum sînt spectroscopia de absorbţie a suprafeţei electrodului, elipsometria, spectroscopia M ö s s b a u e r, *RES* ş.a.

### 5.5.7 ELECTROCATALIZA

Introdus în literatură după cît se pare de K o b o z e v şi M o n b l a n o v a în 1936* termenul de electrocataliză este folosit pentru a defini cataliza eterogenă de la reacţiile de transfer de sarcină care se desfăşoară

* N. K o b o z e v şi V. M o n b l a n o v a. J. Fiz. Him., *7*, 645, 1936 şi Acta Physicochim. U.R.S.S, *4*, 395, 1936.

la interfaţa electrod-electrolit. Între cataliza chimică eterogenă şi electrocataliză există o strînsă asemănare. Astfel în cataliza chimică eterogenă, catalizatorul solid constituie locul de întîlnire al reactanţilor şi accelerează combinarea lor. Asemănător, electrodul joacă rolul de suport al reacţiei de electrod şi se păstrează neschimbat în cursul acesteia, el este electrocatalizatorul reacţiei.

Spre deosebire însă de cataliza chimică eterogenă, la electrocataliză intervine o trăsătură distinctivă, efectul potenţialului asupra reacţiilor de electrod; potenţialul poate modifica viteza etapelor intermediare de transfer de sarcină şi energetica adsorbţiei şi deci a concentraţiei reactanţilor, intermediarilor şi a produşilor adsorbiţi superficial. Apoi nu trebuie neglijat faptul că în electrocataliză solventul poate altera viteza reacţiei sau chiar participă la reacţie. Tabelul 5.24 conţine o paralelă între cele două genuri de cataliză.

*Tabelul 5.24*

**Comparaţie între cataliza chimică eterogenă (sau termică) şi electrocataliză**

| | Cataliza chimică | Electrocataliză |
|---|---|---|
| Viteza depinde de | $\exp(-\Delta G^{\neq}/RT)$ | $\exp(\Delta G^{\neq}/RT)$<br>$\exp(-\alpha \mathfrak{F} \Phi/RT)$ |
| Dependenţă de potenţial | nu | da |
| Dependenţă de temperatură | da | da |
| Domeniul de temperatură uzual | >150 °C | <150 °C |
| Energia de activare (kcal/mol) | 10–100 | 5–35 |

Deoarece viteza reacţiei globale nu variază cu potenţialul în acelaşi mod pe toate metalele, rezultă că diversele metale se caracterizează prin pante Tafel diferite şi implicit prin efecte electrocatalitice diferite. Aici se ridică problema alegerii potenţialului la care se pot compara capacităţile catalitice ale metalelor. Cel mai potrivit s-ar părea a fi potenţialul la care influenţa cîmpului electric aplicat este minimă, adică potenţialul încărcării nule (*PIN*). Importanţa fundamentală a acestui potenţial a fost semnalată de şcoala sovietică de electrochimie, atît pentru termodinamica fenomenului de adsorbţie cît şi pentru cinetica reacţiilor electrochimice. Recent, Dahms şi Bockris au folosit *PIN* pentru compararea efectului electrocatalitic al unor metale pe care s-a efectuat electrooxidarea etilenei. O tratare analoagă semnalăm la cercetarea activităţii catalitice a Cu, Ni şi a unui număr de aliaje ale lor, la reacţia de degajare a hidrogenului.

S-a văzut că viteza unei reacţii electrochimice în mai multe etape se poate exprima prin ecuaţia generală:

$$i = i_0 exp(\alpha\eta \mathfrak{F}/RT). \qquad (5.278)$$

Densitatea curentului de schimb $i_0$ care constituie o măsură practică a activităţii catalitice, conţine o contribuţie chimică, exprimată prin $k_0$ şi alta electrostatică, exprimată prin termenul exponenţial (v. ec. 5.198).

De aceea ar fi de dorit ca reactivitatea diverselor metale să se compare la potențialul lor nul absolut, adică la $\Delta\Phi_e = 0$, determinîndu-se astfel specificitatea lui $k_0$. Dar, întrucît $\Delta\Phi_e$ nu e accesibil măsurătorilor, compararea vitezelor de reacție s-ar putea face la un alt potențial semnificativ, cum ar fi de exemplu *PIN*, (orientarea dipolilor de solvent pe suprafață depinde în primul rînd de sarcina de pe metal și într-o măsură mult mai mică de interacțiunea specifică dintre metal și solvent).

Potențialul adsorbției maxime poate constitui un alt criteriu de comparare al constantelor $k_0$ pe diferite metale. La acest potențial orientarea moleculelor de apă în cele două sensuri posibile este echilibrată și deci contribuția potențialului superficial tinde spre zero. Calcule teoretice demonstrează că potențialul adsorbției maxime corespunde aproximativ aceleași sarcini pe toate metalele. În aceste condiții căderea absolută de potențial la interfața metal-soluție este sensibil aceeași pentru toate metalele și deci compararea contribuției chimice la valoarea lui $i_0$ se poate efectua convenabil.

Printre cele dintîi studii de electrocataliză trebuie menționate cercetările lui M ü l l e r asupra rolului pe care-l joacă metalul electrodului la oxidarea acidului formic și a metanolului (1922—23).

O comparare a activității catalitice a negrului de Pt și a aliajelor metalelor nobile la oxidarea anodică a metanolului s-a efectuat prin măsurarea potențialului de electrod stabilit în condiții de densitate de curent constantă (20 mA/cm²). Urmărindu-se activitatea catalitică la *PIN* în reacția de oxidare a etilenei, se găsește că: metalele studiate se pot clasifica în două grupe, după cum oxidarea este cantitativă la $CO_2$(Pt, Rh și Ir) sau incompletă (Au, Pn). Comportarea deosebită rezidă în caracteristici electrocatalitice diferite, care determină legături de tării diferite cu moleculele organice, acestea se pot corela cu deosebirile de călduri de sublimare ale metalelor din cele două grupe. Activitățile catalitice dintre metalele situate în aceeași grupă se pot corela cu diferențele de travalii de extracție al electronului; pe metalul cu cel mai ridicat travaliu reacția decurge cu viteza maximă.

Platina, paladiul, rodiul, iridiul, și aurul, metale uzuale folosite la electrooxidarea compușilor organici au parametri reticulari foarte apropiați. Aceste metale au structură cubică față centrată, cu razele atomice nediferînd cu mai mult de 0,01 nm. Dimensiunea particulelor, cel puțin așa cum indică rezultatele de la electrodul de platină, nu afectează activitatea catalitică. În cercetarea oxidării acidului formic G o t t l i e b găsește că singurul efect al platinării constă în mărirea suprafeței reale a electrodului și nu în întroducerea unor centre catalitice specifice pentru reacția de oxidare. Același lucru se constată și la oxidarea hidrocarburilor pe platină platinată. Factorii geometrici pot deveni importanți dacă distanțele internucleare ale atomilor de metal depășesc anumite limite, în special atunci cînd în adsorbție intervine mai mult de un centru de fixare În general, ei joacă un rol secundar și în multe cazuri nu se pot separa de factorii electronici, mult mai importanți.

Cei mai importanți factori electronici asociați catalizorilor metalici, proveniți de la metalele tranziționale, sînt travaliul de extracție electronic și numărul de orbitali nesaturați din banda „*d*". Travaliul de extracție,

măsură a uşurinţei cu care sînt extraşi electronii de pe suprafaţa metalului apare mai puţin important decît numărul de vacanţe „$d$” sau puterea de legătură a orbitalilor hibrizi rezultată din căldura latentă de sublimare. Aceşti factori sînt hotărîtori în fixarea căldurii de adsorbţie a speciilor organice pe electrod. Căldura de adsorbţie descreşte cu împuţinarea vacanţelor „$d$” de pe suprafaţa metalică sau cu creşterea travaliului de extracţie; de asemenea descreşte cu micşorarea căldurii de sublimare a metalului. În general există puţine date despre legătura dintre activitatea catalitică şi structura electronică; un exemplu fericit îl constituie relaţia de „tip vulcan” observată între activitatea catalitică şi căldura latentă de sublimare a metalului, observată la oxidarea etilenei (fig. 5.82).

Efectul vacanţelor „$d$” asupra reacţiei electrodului de hidrogen este bine ilustrat în figura 5.83. Utilizîndu-se Au şi Pd (sau Pt) şi aliaje de diverse compoziţii ale acestor perechi de metale, se constată o pronunţată modificare a densităţii de curent de schimb $i_0$ pînă la completarea vacanţelor „$d$”; în cazul aliajelor Au — Pd banda „$d$” este completă atunci cînd Au se găseşte într-o proporţie de 60% şi în consecinţă o ulterioară creştere a lui $i_0$ nu se mai observă.

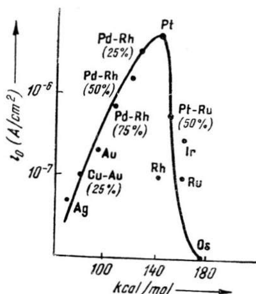


Fig. 5.82. Oxidarea etilenei pe diverşi electrozi. Relaţia de „tip vulcan” dintre densitatea de curent şi căldura latentă de sublimare.

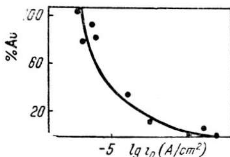


Fig. 5.83. Efectul vacanţelor „$d$” asupra curentului de schimb la ionizarea hidrogenului. Caracterul $d$ creşte cu conţinutul de Au în aliajele Au-Pd folosite ca electrozi.

La reacţia de reducere a oxigenului molecular, efectele electrocatalitice ale electronilor $d$ necuplaţi se evidenţiază prin măsurători ale fracţiei de acoperire a unor metale cu oxigen aflat sub presiunea de o atmosferă (tab. 5.25). Se observă participarea directă a electronilor $d$ necuplaţi la fixarea oxigenului de către atomii metalului; aurul, care nu posedă electroni $d$ necuplaţi, prezintă fracţia de acoperire minimă, în timp ce ruteniul, avînd cel mai mare număr de electroni necuplaţi, are fracţia de acoperire maximă.

Pentru majoritatea reacţiilor de electrod, cele mai bune proprietăţi electrocatalitice le manifestă platina şi metalele platinice, singure sau aliate între ele, în diverse proporţii. Dar din cauza rarităţii şi a preţului de cost ridicat utilizarea acestor metale este nerentabilă economic. De aceea una din direcţiile cele mai importante de cercetare în electrocataliză este consacrată găsirii unor înlocuitori ai metalelor nobile, mai ieftini, mai răspîn-

*Tabelul 5.25*

**Relația dintre fracția de acoperire θ cu oxigen și numărul electronilor *d* necuplați raportați la un atom de metal (soluții acide).**

| Metal | θ | Nr. de electroni *d* necuplați/atom |
|---|---|---|
| Pd | 0,22 | 0,55 |
| Pt | 0,22–0,27 | 0,55–0,6 |
| Rh | 0,90 | 1,7 |
| Ir | 0,84 | 1,7 |
| Ru | 0,95 | 2,2 |
| Au | <0,03 | 0 |

diți în natură și manifestînd proprietăți catalitice comparabile cu acestea. Un impuls deosebit au primit cercetările de acest gen prin dezvoltarea pilelor de combustie, în care s-au încercat cu succes, fie la oxidarea combustibilului ($H_2$, $CH_3OH$, $NH_3$, $N_2H_4$ etc) fie la reducerea oxigenului metale ca argintul, fierul, cobaltul, nichelul, precum și aliaje ale lor. Formele R a n e y ale unora, de exemplu nichelul-R a n e y sînt deosebit de active nu numai la hidrogenerarea catalitică, ci și la electrooxidarea hidrogenului metanolului și a altor combustibili. Au dat bune rezultate și electrocatalizori pe bază de carburi, boruri sau sulfuri de metale tranziționale.

Trebuie menționat faptul că anumiți electrozi se pot activa înainte sau în cursul procesului de electrod, pentru a se obține viteze de reacție mărite, adică densități de curent superioare la o valoare determinată a supratensiunii.

Activarea se poate face pe diverse căi, printre care cităm: aplicarea unor impulsuri alternativ catodice și anodice, cu ajutorul cărora se produc suprafețe de electrod proaspete, lipsite de oxizi, *1*, sau aplicarea unor radiații ultrasonore, *2*. Efectul activant al razelor ultrasonore se explică prin îndepărtarea straturilorinhibitoare fixate adsorbtiv la suprafața metalului și deci punerea în contact cu reactanții a unor atomi de metal superficiali, degajați de orice legătură de adsorbție (fig.5.84). Uneori activarea se poate efectua și prin iradiere cu radiații provenite de la dezintegrarea radioactivă a unor elemente *3*. În acest sens poate fi amintită radiația α a poloniului, care accelerează reacția de reducere a oxigenului în mediu alcalin pe electrocatalizor de argint. Mecanismul acestui efect, adică influența pe care o are radiația asupra electrocatalizatorului și apoi asupra ionilor din soluție nu este cunoscută încă.

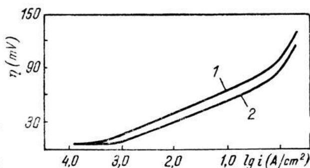


Fig. 5.84. Efectul radiațiilor ultrasonore asupra reacției de degajare a hidrogenului:
*1* — curba martor; *2* — pe electrod de platină, în $H_2SO_4$ 1*N*, la 25°C.

Viteze de reacție mărite se pot obține și prin realizarea unor electrozi cu structură poroasă, ex-

trem de răspîndiţi în ultima vreme. Reamintim că viteza maximă a procesului în care difuzia speciei sau speciilor reactive către electrodul plan determină viteza, se obţine din expresia curentului limită $i_l$:

$$i_l = -\frac{Dz\mathfrak{F}}{\delta} c_j^v, \qquad (5.305)$$

unde $D$ este constanta de difuzie; $c_j^v$ concentraţia de volum a speciei reactante, iar $\delta$ grosimea stratului de difuzie. Să considerăm că valoarea lui $c_j = 1$ mol/l, $\delta \cong 0{,}05$ cm (valoarea corectă pentru o soluţie neagitată), iar $D = 10^{-5}$ cm²/s; dacă $z = 2$, rezultă un curent limită:

$$i_l = 4 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2 = 40 \text{ mA/cm}^2.$$

La evaluarea economicităţii unor procese de electrod industriale se ia în considerare, nu numai cantitatea de produs de reacţie raportată la unitatea de masă de electrod ci şi la unitatea de suprafaţă a electrolizorului. Or, cum o viteză de reacţie mai mare înseamnă o densitate de curent mai mare, ceea ce este echivalent, cu o suprafaţă geometrică specifică mai mică, rezultă că procesul e mai rentabil în condiţii de densitate de curent maximă. Aici trebuie amintit că uneori, alături de mărirea densităţii se manifestă şi factori compensatori, cum ar fi de exemplu o paralelă creştere a supratensiunii. Se pune întrebarea: cum se poate mări densitatea de curent la un electrod? O cale, adeseori aleasă în practică, este aceea a agitării soluţiei, soldată cu micşorarea stratului de difuzie $\delta$ la o valoare minimă ce diferă cu un ordin de mărime faţă de 0,05 cm. Deci, în aceste condiţii, $i_l$ ar atinge aproximativ 400 mA/cm².

Dar în practică, energia cheltuită cu agitarea şi circularea soluţiilor poate deveni apreciabilă; dacă se mai adaugă şi efectul negativ al unei solubilităţii a reactanţilor situate mult sub valoarea optimistă de mai sus, se poate conchide că agitarea singură nu poate aduce un spor considerabil al densităţii de curent. Mult mai eficientă este utilizarea unor electrozi poroşi.

Pînă prin deceniul trecut, marea eficienţă a electrozilor poroşi era atribuită suprafeţei specifice interne enorme disponibile pe unitatea de suprafaţă geometrică a electrodului. Dar s-a arătat (C a h a n) că, cel puţin în cazul sistemelor în care are loc umectare, densitatea de curent produsă efectiv în interiorul electrozilor poroşi este mică. Dar principalul motiv care justifică preferinţa arătată faţă de electrozii poroşi, în special în cazul unor reactanţi gazoşi, îl constituie existenţa unui imens număr de meniscuri avînd astfel de secţiuni încît lama de lichid devine extrem de subţire; în aceste condiţii, grosimea $\delta$ a stratului de difuzie este redusă pînă la valoarea de $\sim 10^{-5}$ cm, ce nu poate fi atinsă nici prin cea mai energică agitare a soluţiei. Astfel se explică valorile ridicate ale densităţilor de curent de la meniscuri; evident că însumarea lor va conduce la o densitate de curent rezultantă încă şi mai mare, care depăşeşte cu cîteva ordine de mărime valoarea maximă a densităţii de curent limită ce se poate obţine pe electrodul plan avînd suprafaţă geometrică egală cu electrodul poros.

Un inconvenient legat de utilizarea economică a electrozilor poroşi îl constituie distribuirea neuniformă a catalizatorului (de obicei metal nobil)

în porii electrodului. Or, producerea unor mari densități de curent este legată numai de porii fini, în care meniscul este foarte subțire și care sînt prezenți în număr relativ mic în masa de electrod poros; de aici rezultă o risipă de catalizator, care se întrevede a fi evitată atunci cînd se va găsi mijlocul de repartizare a catalizorului numai în porii unde $\delta$ este minim. Economia de catalizor scump va fi apreciabilă, fără ca performanțele electrodului să fie afectate.

Departe de a epuiza conținutul fenomenului de electrocataliză, exemplele și corelările citate mai sus au mai de grabă rolul de a scoate în evidență caracterul încă empiric al legăturii dintre viteza unor reacții electrochimice și parametri fizico-structurali ai electrozilor. Deși adeseori particulare, ele oferă totuși o sursă de informare a cercetătorului în domeniul cineticii electrochimice, obligat încă să tatoneze în alegerea electrocatalizorului optim, din cauza lipsei unei teorii cuprinzătoare și satisfăcătoare a fenomenului.

# Bibliografie


1. A, Bewick și H. R, Thirsk. *The Study of Simple Consecutive Processes in Electrochemical Reactions*. Modern Aspects of Electrochemistry, *5*, 291, 1969
2. M. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1969, cap. 9.
3. J, O'M. Bockris și A. K. N, Reddy. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1970, vol. 2, cap. 7, 8, 9
4. L, Campanella. J. Electroanal. Chem., **28**, 228, 1970
5. B. E, Conway. *Theory and Principles of Electrode Processes*. Ronald Press, New York, 1965, cap. 7, 8
6. B. B, Damaskin, O. A, Petrii și V. V, Batrakov. *Adsorbția organiceskih soedienii na elektrodah*. Nauka, Moskva, 1968
7. J. P, Delahay. *Double Layer and Electrode Kinetics*. Interscience Publ., New York, 1965, cap. 8.
8. R. A. Durst, ed, *Ion-Selective Electrodes*, NBS, Washington, 1969.
9. H. Eyring. D, Henderson și W, Jost (ed.), Physical Chemistry, vol. IX a, Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970, cap. 4
10. N, Frumkin. *Adsorption of Organic Compounds at Electrodes*. Modern Aspects of Electrochemistry, *3*, 149, 1964
11. E., Gileadi, *Electrosorption*. Plenum Press, New York, 1967
12. E, Gileadi și B. E, Conway. *The Behavior of Intermediates in Electrochemical Catalysis*. Modern Aspects of Electrochemistry, **3**, 320, 1964
13. P, Mazurek, J. Electroanal. Chem., **13**, 442, 1967
14. G. Milazzo ș.c., Electrochemistry, Elsevier, London, New York, 1963, cap. IV, V
15. L. Oniciu, *Despre Electrocataliză*. Studii și Cercet. Chimie, **18**, 949, 1970
16. R. S, Perkins, și T. N., Andersen. *Potential of Zero Charge of Electrodes*. Modern Aspects of Electrochemistry, **5**, 203, 1969
17. P. van Ryselberghe. *Some Aspects of Theormodynamic Structure of Electrochemistry*. Modern Aspects of Electrochemistry, **4**, 1, 1966
18. E, Sacher și K. J, Laidler. *Theories of Elementary Homogeneous Electron-Transfer Reactions*. Modern Aspects of Electrochemistry, **3**, 1 1964
19. D, Schumann. J. Chim. Phys., **9**, 1399, 1967
20. K. J, Vetter. *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, New York, 1967, cap. 4
21. J. L. Walker (jr.), *Ion Specific Liquid Ion Exchanger Microelectrodes*. Anal. Chem., **34**, 89 A, 1971

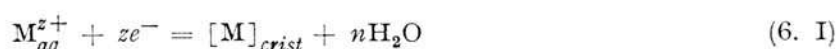
# 6.

# PROCESE DE ELECTROD IMPORTANTE

## 6.1 ELECTRODEPUNEREA METALELOR (ELECTROCRISTALIZAREA)

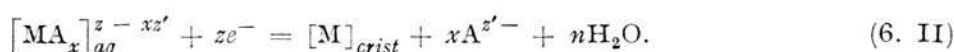
Depunerea metalelor din soluţii apoase constituie baza preparării metalelor prin aşa numita metodă a hidroelectrometalurgiei, în cadrul căreia se distinge o ramură consacrată extracţiei din combinaţie (electroextracţie) şi alta consacrată purificării sau rafinării metalelor. Pe această cale se obţin metale cum sînt : Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn, Ag, Mn etc. Depunerea electrochimică se foloseşte şi la acoperirea unor metale mai active cu altele mai nobile (galvanotehnică), pentru evitarea coroziunii sau în scopuri decorative (galvanoplastie) ; în sfîrşit, pe această cale, este posibilă şi elaborarea unor aliaje, prin depunerea simultană a două sau mai multe metale, din aceeaşi baie electrolitică.

Electrodepunderea metalelor se efectuează din soluţiile unor săruri simple sau complexe ale metalelor. În cazul combinaţiilor simple, dizolvate în apă reacţia globală catodică se poate scrie :



$$M^{z+}_{aq} + ze^- = [M]_{crist} + nH_2O \qquad (6.\ I)$$

În cazul soluţiilor conţinînd ioni complecşi reacţia globală de descărcare a metalului pe catod se scrie :



$$[MA_x]^{z-xz'}_{aq} + ze^- = [M]_{crist} + xA^{z'-} + nH_2O. \qquad (6.\ II)$$

Descărcarea metalelor din soluţii apoase decurge întotdeauna la potenţiale, $\varepsilon_M$, mai negative decît potenţialele de echilibru, $\varepsilon_{e,M}$ ale metalului în condiţiile date. Diferenţa dintre cele două potenţiale corespunde polarizării electrodului şi constituie o măsură a supratensiunii

$$\eta = \varepsilon_M - \varepsilon_{e,M}. \qquad (6.1)$$

Mărimea supratensiunii este dependentă de natura proceselor de electrod şi variază cu densitatea de curent.

La densităţi de curent mici şi la supratensiuni catodice coborîte, depozitul poate avea formă de spirale sau piramide. Spiralele se dezvoltă pe măsură ce depunerea progresează şi sînt centrate pe dislocările de forfecare proaspăt formate sau preexistente. Piramidele au muchiile orientate de-a lungul unor direcţii de compacitate pronunţată, iar feţele lor sînt planuri metastabile, posedînd indici cristalografici superiori de-a lungul cărora se dezvoltă straturi succesive de material ce se depune.

Dimpotrivă, la densități de curent mari sau și la supratensiuni ridicate, natura cristalografică a depozitului devine din ce în ce mai puțin evidentă și se favorizează apariția unui mare număr de germeni de cristalizare și deci a unui depozit cu granulație fină. Dacă în baia electrolitică se adaugă compuși tensioactivi, care se adsorb preferențial pe muchiile de dezvoltare, se obțin rezultate analoage cu acelea de la un regim de electroliză la supratensiune coborîtă. Depozitele obținute pe această cale sînt adeseori lucioase, adică au dimensiunile granulelor de ordinul a 10 nm și reflectă foarte bine lumina.

### 6.1.1 DEPUNEREA IONULUI HIDRATAT

Electrocristalizarea cunoaște două aspecte: depunerea ionului hidratat în rețeaua cristalină a metalului și cristalizarea, adică dezvoltarea cristalului.

Depunerea constă în dehidratarea (desolvatarea) ionului, urmată de reducerea lui și încorporarea ulterioară în rețeaua metalului. În acest mod iau naștere de fapt ionii metalici adsorbiți pe suprafața metalului (așa numiții adioni) și nu atomi neutri, total lipsiți de sarcină. Evidența apariției adionului este demonstrată indirect prin calcule de energie de activare; se arată că formarea directă a atomului superficial neutru este improbabilă pentru că ar necesita o căldură de activare mult prea mare în comparație cu valorile măsurate experimental pentru depunerea ionului.

Interacțiunea ionului hidratat cu suprafața electrodului depinde de locul unde aceasta are loc. Deși constituie un plan al unei rețele cristaline, suprafața electrodului metalic nu este perfectă și poate conține o mulțime de defecte (trepte, colțuri, vacanțe în muchie sau goluri, fig. 6.1). Evident că interacțiunea cu o zonă plană a suprafeței va permite adionului să păstreze numărul maxim de molecule de apă din sfera de hidratare a fostului ion hidratat, iar fixarea într-un gol va reduce la minim moleculele de apă reținute.

În mod analog se petrec lucrurile și cu transferul de sarcină. O posibilitate ar consta în deplasarea ionului hidratat în *PHE*, pînă cînd el ajunge în dreptul unui gol, unde, într-o singură etapă se dehidratează, se neutralizează electric și este încorporat în rețea. Mult mai favorizată este alternativa fixării într-o zonă plană a electrodului, din cauza frec-

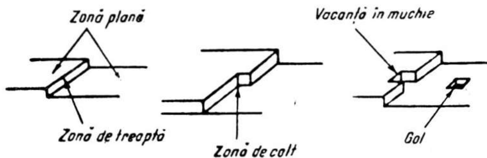



Fig. 6.1. Diverse tipuri de zone de pe suprafața unui electrod metalic.

**Călduri de activare (kcal/mol) calculate la *PIN*, pentru transferul de sarcină $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ şi $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, din *PHE* în diverse zone ale electrodului.**

| Ionul hidratat | zona | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | plană | treaptă | colţ | vacanţă în muchie | gol |
| $Ag^+_{aq}$ | 10 | 21 | 35 | $>35$ | $\gg 35$ |
| $Cu^{2+}_{aq}$ | 130 | 180 | $>180$ | $>180$ | $\gg 180$ |

venţei mult mai mari a acestui tip de zone şi pentru că pe suprafeţele plane deformarea ionului hidratat este minimă şi deci variaţia de energie asociată, este minimă. De asemenea, pe zonele plane, energia de activare calculată pentru transferul de sarcină este cea mai mică, (v. tab. 6.1), iar viteza de reacţie este maximă.

Prin difuzie la suprafaţa electrodului, adionul poate ajunge în zone de treaptă, de colţ sau în sfîrşit într-un gol, pierzînd treptat molecule de apă de hidratare şi coordinînd noi atomi de metal şi sfîrşind prin a se integra în reţea, ca atom de metal neutru electric.

### 6.1.2 DETERMINAREA MECANISMULUI DE ELECTRODEPUNERE

Se naşte întrebarea, care din etapele ce compun electrodepunerea metalelor este determinantă de viteză? Transferul ionului prin interfaţă, difuzia anionului la suprafaţa electrodului spre zone de treaptă, colţ etc?

Răspunsul la întrebare nu este uşor de dat, din cauza modificării permanente la care este supus electrodul (substratul) în timpul electrolizei. Metodele de studiu potrivite în acest caz sînt cele menţionate la secţiunea 5.5.3; măsurătorile trebuie făcute atît de repede încît suprafaţa catodului să rămînă practic neschimbată în cursul determinării.

În figura 6.2 este reprodusă schema unui montaj galvanostatic utilizat pentru cercetarea electrodepunerii. Electrodul de studiat este conectat într-un circuit de electroliză, legat în serie cu o rezistenţă mare $R$ şi o sursă $Ac$ de curent continuu. Rezistenţa $R$ joacă acelaşi rol în circuitul de electroliză ca etapa determinantă de viteza în reacţia de electrod. Ea fixează curentul care se scurge prin circuit şi deci de-a curmezişul interfeţei studiate. Deoarece rezistenţa $d\eta/di$ a interfeţei este mică (ea valorează cîţiva ohmi) în comparaţie cu rezistenţa $R$ (de ordinul MΩ), curentul care trece prin interfaţă este practic neinfluenţat de modificările de rezistenţă de la interfaţă, survenite în timpul experienţei, pe măsură ce $\eta$ tinde

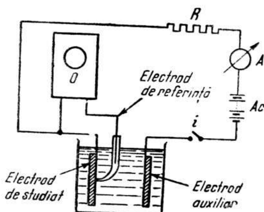



Fig. 6.2. Montaj galvanostatic utilizat la studiul mecanismului de reacţie în electrodepunerea metalelor.

spre valoarea sa maximă; curentul $I$ rămîne constant. În aceste condiții se pot face măsurători ale variației în timp a potențialului și să se potrivească astfel parametri experimentali încît numărul total de ioni depuși în cursul măsurătorii să fie atît de mic (de exemplu ~ 10%) dintr-un strat monoatomic) încît suprafața electrodului să se modifice numai într-o măsură neglijabilă.

La stabilirea etapei determinante de viteză se fac presupuneri prealabile asupra naturii acesteia și apoi se calculează timpul necesar pentru atingerea diferenței de potențial maxime (timp de creștere). Dacă timpul de creștere experimental este în acord cu cel teoretic, modelul imaginat este corect și determinarea vitezei de reacție revine etapei presupuse (transfer de sarcină, difuzia la suprafață, apariția germenilor de cristalizare etc.). Dacă nu, se modifică modelul și se presupune determinantă de viteză, o altă etapă.

Pentru calcularea timpului de creștere al potențialului în metoda galvanostatică, reacția de electrodepunere se va considera alcătuită numai din două etape și anume transferul de sarcină prin interfață, soldat cu formarea adionului în zonă plană și difuzia adionului spre zona de treaptă. Celelalte deplasări ale adionului (spre zonă de colț, spre vacanțe de muchie etc.) nu se iau în considerare, fiind energetic mult mai ușoare.

Prin urmare, trebuie să se calculeze variația în timp a concentrației medii a adionilor și apoi variația potențialului cu timpul, în presupunerea unei reacții în două etape (transfer de sarcină și difuzie la suprafață) și neglijînd încărcarea stratului dublu. Pentru aceasta să considerăm o zonă plană mărginită de două trepte (fig. 6.3), către care se apropie, reversibil, un ion hidratat, iar după fixare descrie o mișcare dezordonată, terminată cu stabilirea într-o zonă de treaptă. La echilibru, concentrația $c_e$ a adionilor este aceeași pe toată întinderea suprafeței plane. Dacă la $t = 0$ circuitul de electroliză se închide, echilibrul se distruge, iar concentrația adionilor din zona plană, determinată de difuzia la suprafață și transferul de sarcină, se modifică. Gradientul de concentrație care apare între zona plană și zonele de treaptă determină deplasarea adionilor și fixarea lor la acestea din urmă.

Să considerăm că în timp ce se formează căderea de potențial la interfață, în zona plană există o densitate de curent medie egală cu densitatea de curent constantă $i$, care s-a stabilit la închiderea circuitului și că la timpul $t$, concentrația medie a adionilor a devenit $\bar{c}_t$. Deoarece în timpul electrodepunerii ionii sînt dirijați spre catod și fixați pe el $\bar{c}_t > c_e$. Rezultă că perturbarea concentrației adionilor în urma închiderii circuitului se poate exprima prin diferența $\bar{c}_t - c_e$; ea cauzează deplasarea adionilor de la punctele de sosire pe plan spre punctele acceptoare din zonele de treaptă ale suprafeței electrodului.

La valori mici ale diferenței $\bar{c}_t - c_e$, fluxul de difuzie superficială $J_{DS}$ (numărul de moli care atinge unitatea de suprafață a zonei de treaptă, în unitatea de timp) este direct proporțional cu $\bar{c}_t - c_e$:.

$$J_{DS} = k(\bar{c}_t - c_e), \tag{6.1}$$

unde $k$ este o constantă de proporționalitate.

Diferența dintre viteza medie cu care adionii sînt furnizați pe suprafață $(-i/\mathfrak{F})$ și viteza de consumare a lor de pe zona plană prin difuzie la suprafață $[k(\bar{c}_t - c_e)]$, reprezintă creșterea de concentrație $d\bar{c}_t/dt$ a adionilor în zona plană:

$$\frac{d\bar{c}_t}{dt} = -\frac{i}{\mathfrak{F}} - J_{DS}, \tag{6.2}$$

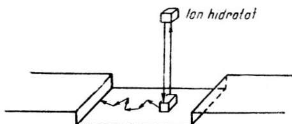



Fig. 6.3. Transferul de sarcină al ionului, urmat de difuzie superficială.

sau

$$\frac{d\bar{c}_t}{dt} = -\frac{i}{\mathfrak{F}} - k(\bar{c}_t - c_e) \tag{6.2 a}$$

$-i/\mathfrak{F}$ reprezintă un curent catodic, negativ prin convenție.

Ecuația diferențială (6.2 *a*) se poate integra după rearanjarea ei:

$$\frac{d\bar{c}_t}{dt} = -\left(\frac{i}{\mathfrak{F}} - kc_e\right) - k\bar{c}_t = -(k\bar{c}_t + m) \tag{6.3}$$

unde

$$m = \frac{i}{\mathfrak{F}} - kc_e. \tag{6.4}$$

Separarea variabilelor duce la expresia:

$$\frac{d\bar{c}_t}{(k\bar{c}_t + m)} = -k dt, \tag{6.5}$$

sau

$$\frac{d(\bar{c}_t + m)}{(k\bar{c}_t + m)} = -k dt. \tag{6.5 a}$$

După integrare se obține:

$$k\bar{c}_t + m = A\ exp\ (-kt), \tag{6.6}$$

unde $A$ este constanta de integrare. Pentru calcularea ei se reamintește că la $t = 0$, concentrația adionilor este $c_e$:

$$kc_e + m = A. \tag{6.7}$$

Introducînd ecuația (6.7) în ecuația (6.6), avem:

$$k\bar{c}_t + m = (kc_e + m)\ exp(-kt), \tag{6.8}$$

și după introducerea valorii lui $m$ (ec. 6.4), se obține final:

$$k\bar{c}_t + \frac{i}{\mathfrak{F}} - kc_e = \frac{i}{\mathfrak{F}} exp(-kt) \tag{6.9}$$

de unde:

$$\bar{c}_t - c_e = -\frac{i}{k\mathfrak{F}}[1 - exp(-kt)]. \tag{6.10}$$

Pentru procese catodice $i < 0$ și deci $\bar{c}_t - c_e > 0$; concentrația adionilor tinde spre o valoare staționară, care se obține prin punerea condiției $t = \infty$, în ecuația (6.10). Se vede că regimul staționar este atins cu atît mai repede cu cît e mai mare densitatea de curent.

Să trecem acum la calcularea variației potențialului (sau a supratensiunii $\eta$) în funcție de timp.

Pentru aceasta vom considera din nou că densitatea de curent $i$ este alcătuită din două componente: una $i_{sd}$ datorată încărcării stratului dublu și alta $i_{\mathfrak{F}}$, de natură faradaică, rezultată de pe urma transferului de sarcină:

$$i = i_{sd} + i_{\mathfrak{F}}. \tag{5.430}$$

Densitatea de curent $i_{sd}$ poate fi corelată cu capacitatea diferenţială $C$ a stratului dublu, corespunzătoare supratensiunii $\eta_t$ la timpul $t$:

$$i_{sd} = C \frac{d\eta_t}{dt}, \tag{6.11}$$

iar $i_{\mathcal{F}}$ se poate exprima în funcţie de concentraţiile $c_e$ şi $\bar{c}_t$, conform egalităţii:

$$i_{\mathcal{F}} = i_0 \left( \frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} + \frac{\mathcal{F} \eta_t}{RT} \right). \tag{6.12}$$

Înlocuind în (6.10) valorile celor două componente ale densităţii de curent, se obţine:

$$i = C \frac{d\eta_t}{dt} + i_0 \left( \frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} + \frac{\mathcal{F} \eta_t}{RT} \right). \tag{6.13}$$

Ecuaţia (6.13) permite calculul variaţiei în timp a supratensiunii. Ea va fi prelucrată pentru două modele de reacţie diferite, avînd ca *edv* transferul de sarcină şi respectiv difuzia superficială a adionilor.

Fie transferul de sarcină etapa care controlează viteza reacţiei de electrodepunere. Aceasta implică starea de cuasi-echilibru pentru difuzia superficială a adionilor din zona plană spre zonele de treaptă şi deci egalitatea virtuală a concentraţiilor $c_e$ şi $\bar{c}_t$:

$$c_e \approx \bar{c}_t \quad \text{şi} \quad \frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} \approx 0. \tag{6.14}$$

În aceste condiţii, ecuaţia (6.13) devine:

$$i = C \frac{d\eta_t}{dt} + i_0 \frac{\mathcal{F} \eta_t}{RT}. \tag{6.15}$$

Cînd s-a atins regimul staţionar, la $t \to \infty$, supratensiunea staţionară $\eta_\infty$ pentru transferul de sarcină determinant de viteză, este dată de relaţia

$$\eta_\infty = \frac{2RT}{\mathcal{F}} \frac{i}{i_0}, \tag{5.131 a}$$

Combinarea ecuaţiilor (6.15) şi (5.131 *a*), conduce la expresia:

$$\frac{d\eta_t}{dt} = \frac{\mathcal{F} i_0}{2RTC} (\eta_\infty - \eta_t). \tag{6.16}$$

Fracţia din faţa parantezei are dimensiunea timp$^{-1}$. Dacă introducem notaţia:

$$\frac{2RTC}{\mathcal{F} i_0} = \tau_{tr}, \tag{6.17}$$

şi separăm variabilele, ecuaţia (6.16) devine:

$$\frac{d(\eta_\infty - \eta_t)}{\eta_\infty - \eta_t} = -\frac{1}{\tau_{tr}} dt, \tag{6.18}$$

iar după integrare obţinem:

$$\eta_\infty - \eta_t = A \, exp(-t/\tau_{tr}). \tag{6.19}$$

Constanta de integrare $A$ valorează $\eta_\infty$, deoarece la $t = 0$, $exp\left(-t/\tau_{tr}\right) = 1$, iar $\eta_t = 0$ (sistemul găsindu-se în stare de echilibru).

Rezultă că variaţia supratensiunii cu timpul este dată de egalitatea:

$$\eta_t = \eta_\infty[1 - exp(-t/\tau_{tr})], \tag{6.20}$$

care este analoagă cu ecuaţia care descrie variaţia în timp a diferenţei de potenţial $V_t$ de-a curmezişul unui condensator plan — paralel atunci cînd este încărcat cu un curent constant:

$$V_t = V_\infty[1 - exp(-t/\tau)]. \tag{6.21}$$

Matematic, ambele ecuaţii exprimă faptul că valoarea staţionară $\eta_\infty$ sau $V_\infty$ se atinge numai după un timp $\infty$, dar în practică lucrurile se apreciază pe alte baze, arbitrare. Astfel, în cazul încărcării condensatorului plan — paralel, timpul de creştere se defineşte prin timpul necesar pentru ca exponentul $t/\tau$ să devină unitar. Aceasta înseamnă că în ecuaţia (6.21)

$$\frac{V_t}{V_\infty} = 63\%. \tag{6.22}$$

Transpunînd acelaşi criteriu şi la procesul de depunere electrică, rezultă că şi

$$\frac{\eta_t}{\eta_\infty} = 63\%, \tag{6.23}$$

$$\text{dacă: } t = \tau_{tr} = RTC/\mathcal{F} i_0. \tag{6.24}$$

atunci cînd

$$t = 4\tau_{tr} = 4RTC/\mathcal{F} i_0, \tag{6.25}$$

se calculează că

$$\frac{\eta_t}{\eta_\infty} = 98{,}2\%. \tag{6.26}$$

Folosind ecuaţia (10.26) şi (10.24) se poate prezice timpul în care supratensiunea atinge 63 sau 98,2% din valoarea finală a ei. Cu alte cuvinte, se poate calcula timpul de creştere al procesului de electrodepunere sau timpul necesar pentru a atinge valoarea practic egală cu valoarea staţionară.

Compararea datelor teoretice cu măsurătorile experimentale arată că supratensiunea staţionară este atinsă în practică de aproape zece ori mai încet decît prevede teoria bazată pe modelul care consideră transferul de sarcină *edv*. Rezultatul obligă la acceptarea concluziei că determinarea vitezei electrodepunerii revine unei alte etape decît cea de transfer de sarcină şi că deci depunerea catodică nu se poate concepe ca un proces simplu, ce decurge într-o singură etapă.

Să abordăm acum varianta în care difuzia la suprafaţa electrodului constituie etapă determinantă de viteză. Evident, în acest caz:

$$\bar{c}_t \neq c_e \quad \text{şi} \quad \frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} \neq 0, \tag{6.27}$$

iar densitatea de curent totală va fi exprimată de ecuaţia (6.13).

Întrucît $i_{sd}$ este maximă imediat după închiderea circuitului, după care tinde asimptotic spre zero, rezultă că la orice timp $t$ care depăşeşte timpul de încărcare al stratului dublu,

$$C\frac{\mathrm{d}\eta_t}{\mathrm{d}t} \approx 0. \tag{6.28}$$

În aceste condiţii, ecuaţia (6.13) devine:

$$i = i_0\left(\frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} + \frac{\mathcal{F}\eta_t}{RT}\right). \tag{6.29}$$

Introducînd ecuaţia (6.10) în ecuaţia (6.29), se ajunge la egalitatea:

$$\frac{i}{i_0} = -\frac{i}{\mathfrak{F}\, kc_e}[1 - exp(-kt)] + \frac{\mathfrak{F}}{RT}\eta_t, \quad (6.30)$$

sau, explicitînd pe $\eta_t$:

$$\eta_t = \frac{RT}{\mathfrak{F}}\frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\mathfrak{F}^2}\frac{i}{k\,c_e}[1 - exp(-kt)]. \quad (6.31)$$

Ca în alternativa precedentă, supratensiunea staţionară se obţine din ecuaţia (6.31), punînd condiţia $t \to \infty$, cînd avem:

$$\eta_\infty = \frac{RT}{\mathfrak{F}}\frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\mathfrak{F}^2}\frac{i}{kc_e}. \quad (6.32)$$

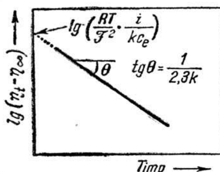



Fig. 6.4. Reprezentarea lg $(\eta_t - \eta_\infty)$ în funcţie de timp permite obţinerea constantei $k$ şi a concentraţiei de echilibru $c_e$.

Combinînd din nou expresiile pentru $\eta_t$ şi $\eta_\infty$, se obţine:

$$\eta_t = \eta_\infty - \frac{RT}{\mathfrak{F}^2}\frac{i}{kc_e}exp(-kt), \quad (6.33)$$

sau, după logaritmare:

$$\ln(\eta_t - \eta_\infty) = -\ln\left(\frac{RT}{\mathfrak{F}^2}\frac{i}{kc_e}\right) - kt. \quad (6.34)$$

Ecuaţia (6.34) corelează supratensiunea de timp în cazul cînd difuzia superficială constituie *edv*. Din exponentul ecuaţiei (6.33) se poate calcula timpul de creştere $\tau_{sd}$:

Punînd
$$\tau_{sd}/k = 1 \quad (6.35)$$
rezultă:

$$\tau_{sd} = \frac{1}{k}. \quad (6.35\ a)$$

Pentru a calcula timpul $\tau_{sd}$ se cere deci cunoscută constanta $k$. Ea se poate obţine din reprezentarea grafică a ecuaţiei (6.34), într-un sistem de coordonate lg $(\eta_t - \eta_\infty)$ şi $t$ (fig. 6.4). Pe acelaşi grafic, din valoarea ordonatei la origine se poate calcula şi concentraţia de echilibru $c_e$.

În tabelele 6.2 şi 6.3 sînt date valorile concentraţiilor de echilibru $c_e$, în funcţie de densitatea de curent şi respectiv de natura suprafeţei electrodului.

*Tabelul 6.2*

**Concentraţia de echilibru $c_e$ a adionilor la electrodepunerea argintului în condiţii nu prea depărtate de echilibru**

| $i$(mA · cm$^{-2}$) | $c_e$(moli · cm$^{-2}$) | $\tau_{sd}$(μs) |
|---|---|---|
| 4,5 | 3,3 · 10$^{-11}$ | 342 |
| 6,3 | 2,1 · 10$^{-11}$ | 187 |
| 8,9 | 2,6 · 10$^{-11}$ | 156 |
| 15,0 | 2,3 · 10$^{-11}$ | 96 |
| 22,6 | 3,2 · 10$^{-11}$ | 75 |
| 44,7 | 5,8 · 10$^{-11}$ | 53 |
| 62,6 | 1,1 · 10$^{-11}$ | 22 |

*Tabelul 6.3*

**Variația concentrației de echilibru $c_e$ a adionilor, în funcție de pretratamentul catodului, la depunerea argintului**

| Pretratamentul electrodului | $c_e$ (moli · cm$^{-2}$) |
|---|---|
| călire în $H_2$ | $90 \cdot 10^{-11}$ |
| călire în He | $3 \cdot 10^{-11}$ |
| anodizare pulsatoare | $160 \cdot 10^{-11}$ |
| decapare în soluție | $15 \cdot 10^{-11}$ |

Valoarea lui $c_e$ poate fi introdusă în ecuația (6.32) cu ajutorul căreia se calculează $i_0$. Valorile obținute pe această cale sînt în bun acord cu cele determinate prin experiențe în care nu difuzia superficială ci transferul de sarcină constituie *edv*.

### 6.1.3 AȘEZAREA ÎN REȚEA CRISTALINĂ A ATOMILOR DEPUȘI ELECTROLITIC

Transferul de sarcină și difuzia adionilor de la o zonă la alta a electrodului nu constituie decît o primă parte a procesului de electrocristalizare. Ei îi urmează o a doua parte, care constă în ordonarea atomilor depuși. în rețeaua cristalină a metalului. Despre această așezare în rețea sau cristalizare, știm în general mai puține lucruri decît despre transportul de sarcină și difuzia superficială și adeseori în discuție se vor împrumuta rezultate din domeniul referitor la cristalizarea din mediu gazos, deși specificitatea electrocristalizării este pe deplin ilustrată de transportul ionilor în soluția aflată în contact cu electrodul, electrosorbția unor constituenți ai electrolitului și dependența entalpiei libere superficiale de potențial.

Este cazul să se menționeze că dimensiunile prezentei secțiuni nu ne-au permis decît o tratare elementară a primului act al electrocristalizării. Astfel, s-a presupus că atît $c_e$ cît și $\bar{c}_t$ sînt mici și ca o consecință directă, nu s-a luat în considerare faptul că din cauza acoperirii parțiale cu adioni, ionii care traversează stratul dublu au la dispoziție doar fracțiunea liberă $(1 - \theta)$ din suprafața electrodului. De asemenea, la procesele caracterizate prin valori mici ale densității curentului de schimb, trebuie avută în vedere polarizabilitatea pronunțată, ceea ce antrenează supratensiuni apreciabile, adică o depărtare pronunțată de la starea de echilibru, chiar și la densități de curent mici.

Să trecem acum la analizarea modului în care se construiește rețeaua cristalină. În legătură cu aceasta, adionilor le stau la dispoziție dislocările de forfecare și dezvoltarea în spirală. Imperfecțiunile cristalelor reale și în special treptele, sînt extrem de importante în creșterea cristalelor. Ceea ce este mai interesant, chiar și atunci cînd în evoluția cristalului treapta a atins limitele electrodului (v. fig. 6.5) și cînd în mod normal creșterea

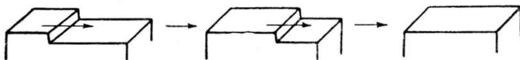


Fig. 6.5. Dezvoltarea cristalului duce la dispariția zonelor de treaptă.

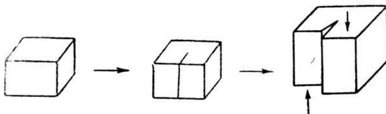


Fig. 6.6. Reprezentarea schematică a dislocării rețelei cristaline.

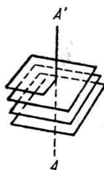



Fig. 6.7. Reprezentarea dislocării planurilor dintr-o rețea cristalină ilustrează dezvoltarea în spirală a straturilor atomice.

ar trebui să înceteze, cristalul găsește mijloace proprii pentru continuarea procesului de depunere în rețeaua cristalină. Secretul autoregenerării treptelor, fără de care electrocristalizarea nu s-ar putea concepe, constă în dislocarea rețelei cristaline, soldată cu apariția unor noi zone de treaptă (fig. 6.6). Lucrurile se petrec ca și cînd un cristal perfect este tăiat parțial, după care cele două părți separate de tăietură sînt supuse unor forțe în sens contrar, așa cum indică săgețile verticale din figură. Deplasarea straturilor atomice (sau ale planurilor din rețeaua cristalină) creează o treaptă la suprafața cristalului, iar dacă fenomenul este privit de sus în jos, de-a lungul axei de dislocare, $AA'$, el amintește o scară în spirală (fig. 6.7).

Apariția dislocărilor de genul celei schițate în figura 6.6 este de extremă importanță pentru dezvoltarea ulterioară a rețelei deoarece odată formată, treapta nu dispare, chiar dacă adionii vin și se depun în zona de treaptă. Depunerea adionilor determină doar deplasarea muchiei, față de un reper $XX'$ arbitrar ales și atunci cînd unghiul descris de muchie devine $2\pi$ rad, s-a completat un nou strat atomic în rețeaua cristalină (fig. 6.8). Datorită acestei mișcări elicoidale, defectul de rețea a primit denumirea de dislocare de forfecare (F r a n k).

Atunci cînd adionii nu se fixează decît pe o fracțiune a treptei de dislocare se obține o formă interesantă de dezvoltare, numită creștere microspirală, a cărei proiecție în plan este o spirală, iar secțiunea de-a

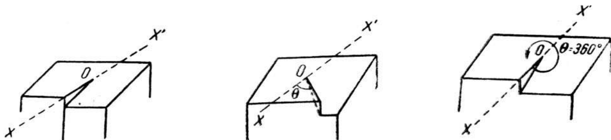
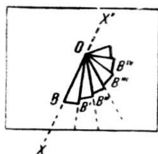



Fig. 6.8. Fixarea adionilor în zona de treaptă a dislocării determină rotirea treptei în jurul punctului $O$.

lungul axei de dislocare $AA'$ este asemănătoare unui munte în terase (fig. 6.9).



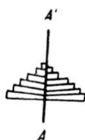



Fig. 6.9. Creştere microspirală.

Treptele datorate straturilor monoatomice nu sînt vizibile la microscop, dar uneori, examinarea microscopică pune în evidenţă existenţa treptelor. Bineînţeles că în acest din urmă caz este vorba de macrotrepte, constituite din mii de straturi monoatomice. Ele iau naştere în urma blocării incidentale a dezvoltării unei microtrepte, datorită de exemplu adsorbţiei unor impurităţi (fig. 6.10).

Pînă acum nu s-a pomenit decît dezvoltarea după o singură treaptă de dislocare cristalină, ceea ce nu constituie decît un caz particular; în general, se întîmplă ca mai multe dislocări să interacţioneze. ,,Ciocnirea'' lor se soldează cu efecte interesante asupra cristalizării.

Astfel, la ciocnirea frontală a două trepte, aşa cum arată figura **6.11**, se întîmplă anihilarea mutuală a lor. Coliziunea a două trepte cu dezvoltare helicoidală în sens contrar, poate duce la creşterea în dublă spirală a cristalelor (fig. 6.12), deoarece ciocnirea se va produce mai întîi la muchea cristalului şi va progresa de-a lungul axei $XX'$.

### 6.1.4 FORMA FEŢELOR CRISTALELOR

Fenomenele descrise la secţiunea precedentă nu epuizează toate caracteristicile cristalografice de dezvoltare a depozitului metalic obţinut la catod. În cursul electrocristalizării se formează diverse figuri geometrice, care conţin pe faţetele lor o serie de imperfecţiuni şi neuniformităţi. Acestea pot fi responsabile pentru dezvoltări cristaline complicate şi spectaculoase cum sînt de exemplu dendritele. În absenţa defectelor de reţea,

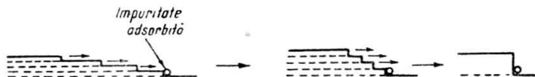



Fig. 6.10. Formarea macrotreptelor.

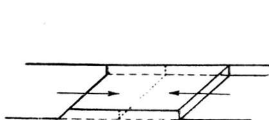


Fig. 6.11. Anihilarea mutuală a două trepte.

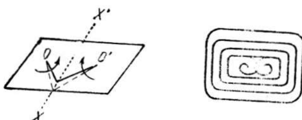



Fig. 6.12. Creşterea în dublă spirală.

așezarea atomilor în rețea ar trebui să se facă după principiul compacității maxime și al reproducerii celulei elementare în cele 3 dimensiuni ale spațiului.

Fețelor cristalelor, caracterizate prin indici cristalografici diferiți, le corespund viteze de creștere diferite. Aceasta se poate vedea și din datele tabelului 6.4, referitoare la depunerea cuprului pe monocristal de cupru.

*Tabelul 6.4*

**Densități de curent de schimb și supratensiuni de depunere a cuprului pe diversele fețe ale unui monocristal de cupru**

| Fața cristalului | $i_0$ $(A \cdot cm^{-2})$ | $\eta$ de depunere (mV) la $i = 10^{-3}$ $A \cdot cm^{-2}$ |
|---|---|---|
| (110) | $2 \cdot 10^{-3}$ | − 85 |
| (100) | $1 \cdot 10^{-3}$ | −125 |
| (111) | $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ | −185 |

Explicația vitezelor de creștere ale fețelor cristaline diferite nu se cunoaște cu certitudine, dar se crede că ea poate fi pusă în legătură cu energiile de legătură ale adionilor cu diversele planuri ale cristalului. Din cauza unor aranjamente care se deosebesc de la o față la alta, un adion va avea 3,4 sau 5 atomi învecinați aparținători rețelei, după cum este vorba de o față (111), (100) sau respectiv (110). Cu cît numărul de atomi învecinați este mai mare, cu atît fixarea adionului este mai trainică și mai rapidă etapa de transfer de sarcină.

O situație analoagă se constată și la difuzia superficială de la zone plane spre zone de treaptă, colțuri, și goluri; adionul este din ce în ce mai puternic reținut de vecinii din rețea, sfîrșind prin a fi încorporat în aceasta.

Un alt parametru care poate afecta viteza de creștere a planurilor este constituit de travaliul de extracție, care diferă de la un plan cristalin la altul. Deoarece valoarea travaliului de extracție este direct legată de ușurința de tunelare a electronului către adion în reacția de transfer de sarcină de la interfața electrod/electrolit, se înțelege efectul diferențiat al travaliului de extracție și asupra vitezei de creștere a fețelor cristaline.

Viteza de depunere diferită pe diversele fețe ale cristalului are o consecință, aparent, paradoxală și anume: fețele care au viteze de creștere mari tind să dispară, iar cele caracterizate prin viteze de creștere mici tind să se dezvolte (fig. 6.13).

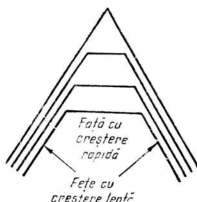



Fig. 6.13. Fețele care cresc rapid tind să dispară, iar cele care cresc lent, se dezvoltă și rămîn.

În realitate, substratul monocristalului este o raritate în electrodepunerea metalelor și piesa de metal ce servește la confecționarea catodului are o structură policristalină. Presupunînd structura policristalină ca un rezultat al asocierii

unui număr imens de monocristale, fenomenele întîlnite la acestea din urmă se pot transpune la structura policristalină, fără ca fondul lor să fie alterat; se regăsesc, la aceasta, atît transferul cît şi difuzia superficială din zone plane către zone de treaptă etc., creşterea în spirală, dislocările ş.a.

### 6.1.5 EFECTUL DIFUZIEI ASUPRA ELECTROCRISTALIZĂRII

Depunerea ionilor şi încorporarea lor în reţeaua cristalină a metalului determină scăderea concentraţiei lor în preajma stratului dublu de la interfaţa metal-electrolit. Gradientul de concentraţie care se naşte, determină difuzia ionilor spre interfaţă. La scara stratului de difuzie $\delta$, transportul ionilor poate fi considerat staţionar gradientul de concentraţie liniar, iar densitatea de curent de difuzie exprimată prin egalitatea (5.301 a):

$$i = -Dz\mathfrak{F}\frac{c^v - c^s}{\delta}. \tag{5.301 a}$$

Să considerăm neregularităţile de pe electrod aşa cum sînt schiţate în figura 6.14. Atunci cînd vîrfurile sau gropile de pe suprafaţa electrodului sînt mai mici decît grosimea $\delta$ a stratului de difuzie, evident $\delta_{vîrf} < \delta_{groapă}$ şi, corespunzător, $i_{vîrf} > i_{groapă}$; cu alte cuvinte, pe vîrfuri se vor depune mai mulţi ioni, iar în gropi mai puţini. Din microscopice, neuniformităţile devin macroscopice, conferind depozitului rugozitate.

O altă sursă de dezvoltare neuniformă o constituie prezenţa unor vîrfuri ascuţite, formate în urma unei creşteri în spirală. Dacă raza de curbură $r$ a vîrfului spiralei este foarte mică ($r \sim 10^{-6}$ cm $\ll \delta$) în vîrful ei nu vor mai exista condiţii de difuzie liniară ci sferică (fig.6.15). În acest caz, densitatea de curent limită va fi exprimată de $Dz\mathfrak{F}c^v/r$. Avînd în vedere relaţia dintre raza de curbură $r$ şi $\delta$, rezultă că densitatea de curent limită în vîrful spiralei va fi incomparabil mai mare decît în restul ei, iar dezvoltarea spiralei sub formă de dendrită devine vertiginoasă.

Studierea condiţiilor în care formarea dendritelor este favorizată prezintă mare importanţă practică. În sursele de curent electrochimice (baterii sau elemente galvanice) dendritele pot străpunge şi deteriora membranele separatoare dintre electrozi, cauzînd scurtcircuitarea sursei. În celule de electroliză, formarea dendritelor prejudiciază calitatea depozitului metalic şi deci constituie de asemenea un fenomen indezirabil.




Fig. 6.14. Neregularităţi de pe suprafaţa electrodului.

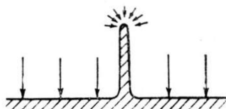


Fig. 6.15. Densitatea de curent în vîrful spiralei avînd raza de curbură $r \ll \delta$, este mult superioară celorlalte densităţi de curent de pe suprafaţa electrodului.

### 6.1.6 ROLUL IONULUI METALIC ŞI AL COMPOZIŢIEI SOLUŢIEI

La electroliza soluţiilor de săruri simple natura depozitului catodic şi mărimea supratensiunii sînt determinate în primă instanţă de către metalul depus (v. tabelul 6.5).

*Tabelul 6.5*

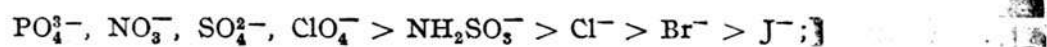
**Sistematizarea metalelor după mărimea supratensiunii η la descărcarea lor din săruri simple**

| Proprietatea | Metalul | | |
|---|---|---|---|
| | Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn | Bi, Cu, Zn | Co, Fe, Ni |
| η(V) | $0 - 10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-1}$ |
| $i°$(A/cm²) | $10^{-1} - 10^{-3}$ | $10^{-4} - 10^{-5}$ | $10^{-8} - 10^{-9}$ |
| dimensiunea medie liniară a germaniului (cm) | $\geqslant 10^{-3}$ | $10^{-3} - 10^{-4}$ | $\leqslant 10^{-5}$ |

Datele tabelului se referă la condiţii obişnuite de electroliză, cînd se obţine un depozit policristalin; se observă că metalele grupei fierului manifestă supratensiunea maximă (cîteva zecimi de volt). Aceste metale se reduc catodic sub formă de depozit dens, microcristalin.

Capacitatea de depunere a unui ion metalic depinde în general de natura şi tăria legăturii cu mediul solvent sau cu ionii generatori de complecşi aflaţi în soluţie. Astfel, energia de activare la depunerea unui ion angajat în interacţiune ion — dipol, (cum ar fi de exemplu un ion cu configuraţie de gaz nobil, hidratat) va fi mai mică decît aceea corespunzătoare unui ion angajat în legături covalente sau cu pronunţat grad de covalenţă. De aceea, depunerea fierului din ionul complex $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ se va face cu o supratensiune considerabil mai mică, decît ionul din $[Fe(CN)_6]^{3-}$, din care practic fierul nici nu se depune. Azi se ştie că o supratensiune mare este de prevăzut atunci cînd la legătura ionului în complex participă simultan electroni dintr-un orbital *d* cu electroni dintr-unul *s* sau *p*, avînd un număr cuantic imediat următor. Dacă dimpotrivă, orbitalii 3*d*, 4*d* sau 5*d* sînt saturaţi electronic, cum este de exemplu în cazul ionilor $Cu^+$ sau $Cu^{2+}$, supratensiunea este relativ mică.

Din primele studii întreprinse în această direcţie, rezultă că descărcarea catodică a metalelor din soluţiile sărurilor lor simple depinde esenţial de natura anionului. Fenomenul se observă la multe metale, dar este deosebit de net la acelea a căror descompunere nu se caracterizează prin supratensiune mare. De obicei, valoarea supratensiunii se micşorează la trecerea de la un anion la altul în seria:



$$PO_4^{3-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_4^- > NH_2SO_3^- > Cl^- > Br^- > J^-;$$

în aceeaşi direcţie se micşorează şi tendinţa de formare a depozitelor macrocristaline. Influenţa anionilor se poate corela cu efecte cristalografice. Astfel, înlocuirea anionului $ClO_4^-$ cu $NH_2SO_3^-$ (sulfamină) micşorează η la descompunerea Pb aproape de două ori, în timp ce trecerea de la faţa (111) la faţa (100) diminuează supratensiunea de 1,5 ori. Prezenţa în soluţie a

unor cationi indiferenţi, măreşte $\eta$; efecte de acest gen se observă la Ni, Zn, Cu ş.a.

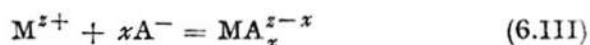
Din soluţiile apoase sînt nelipsiţi ionii $H^+$; creşterea concentraţiei lor duce la creşterea supratensiunilor metalelor. O mărire apreciabilă a supratensiunii se observă în prezenţa cationilor superficial activi, de tipul $R_4N^+$, a unor substanţe ca gelatina ş.a.

Adaosul în soluţie a unor cantităţi foarte mici de substanţe moleculare sau ionice poate modifica mersul procesului de electrodepunere a metalelor. Multe substanţe, în special organice, au capacitate de a mări luciul depozitelor; unele au proprietatea de a netezi suprafaţa depozitului, iar altele conferă proprietăţi cum sînt porozitate, duritate, fragilitate, capacitatea de a absorbi hidrogenul ş.a.

Un nou gen de polarizare sau supratensiune chimică observat la separarea catodică a metalelor (L o ş k a r e v) este aşa numita polarizare de adsorbţie şi se manifestă prin modificarea vitezei de separare a metalului pe Hg sau pe electrozii solizi, la adaos de substanţe tensioactive (de pildă tribenzilamină). Această polarizare se stabileşte la o valoare mai coborîtă decît cea observată pînă la adaosul de substanţă tensioactivă şi nu depinde, într-un domeniu de potenţial relativ larg, de valoarea potenţialului catodic. La valori foarte negative, acţiunea adaosului încetează; viteza de separare creşte, iar apoi se stabilizează la o valoare constantă, amintind domeniul curentului de difuzie.

Compararea curbelor din figura 6.16 demonstrează că potenţialul la care încetează acţiunea adaosului corespunde cu potenţialul său de desorbţie. Fenomenul de polarizare de adsorbţie se utilizează la îmbunătăţirea calităţii depozitelor galvanice şi la elaborarea electrolitică a aliajelor.

Toate datele acestea se referă la cazul cînd metalul se separă din soluţia unei sări simple. Dacă adaosul anorganic sau organic formează un complex cu metalul care se depune, mersul procesului catodic se modifică esenţial. În primul rînd formarea de complecşi în soluţie deplasează potenţialul de echilibru al metalului spre valori mai negative, din cauza micşorării concentraţiei ionilor liberi. Să presupunem că adaosul de anioni $A^-$ formează cu ionul care se depune complexul $MA_x$, după reacţia:



$$M^{z+} + xA^- = MA_x^{z-x} \qquad (6.111)$$

avînd constanta de formare (sau de stabilitate) globală:

$$K = \frac{[MA_x^{z-x}]}{[M^{z+}][A^-]^x}, \qquad (6.36)$$

sau constanta de nestabilitate

$$K_n = K^{-1} = \frac{[M^{z+}][A^-]^x}{[MA_x^{z-x}]}. \qquad (6.37)$$

Constanta de instabilitate caracterizează capa-

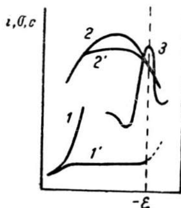



Fig. 6.16. Influenţa adaosului de substanţă tensioactivă asupra electrodepunerii metalelor:

1, 1' — curbă de polarizare, fără şi cu adaos de substanţe tensioactive; 2, 2' — curba electrocapilară, fără şi cu adaos de substanţă tensioactivă; 3 — variaţia capacităţii stratului dublu.

citatea complexului de a se disocia, şi determină concentraţia de echilibru a ionului $M^{z+}$

$$[M^{z+}] = K_n \frac{[MA_x^{z-x}]}{[A^-]^x}. \tag{6.38}$$

În urma formării complexului, o anumită proporţie de ioni $M^{z+}$ (cu atît mai mare cu cît $K_n$ este mai mică) va exista în soluţie sub formă complexă $MA_x^{z-x}$; în proporţie corespunzătoare se micşorează concentraţia ionilor $M^{z+}$ liberi. Micşorarea de concentraţie şi deci deplasarea potenţialului de echilibru spre valori negative este cu atît mai pronunţată cu cît este mai mică constanta de nestabilitate şi mai mare concentraţia de adaos. Alegînd agentul complexogen şi concentraţia lui în mod judicios, potenţialele diverselor metale prezente în soluţie se pot deplasa în aşa fel încît depunerea lor simultană să fie posibilă; pe această cale se pot prepara aliajele.

Formarea complecşilor influenţează nu numai potenţialul de echilibru ci şi mărimea supratensiunii şi caracterul depozitului catodic. La trecerea de la un electrolit simplu la un electrolit complex se observă în general o creştere a supratensiunii şi o micşorare a granulaţiei depozitului. În acelaşi timp se remarcă tendinţa spre formarea şi creşterea dendritelor. Astfel, Ag, care prin electroliza soluţiei de $AgNO_3$ se depune la catod aproape fără polarizare sub formă de strat gros şi zgrunţuros, din soluţie de cianură complexă se depune sub formă de depozit lucios şi subţire.

### 6.1.7 EFECTUL ELECTROSORBŢIEI

Figura 6.17 reprezintă variaţia potenţialului cu timpul, la depunerea ionilor $Ag^+$ pe electrod de argint. Experienţa demonstrează că la fiecare închidere de circuit, trebuie să se înlăture anumite bariere energetice, caracteristice începutului de electroliză şi că de fiecare dată se cheltuieşte travaliul de formare a germenilor cristalini. Cauza acestei inerţii iniţiale a catodului se datorează substanţelor, tensioactive, întotdeauna prezente în soluţie; prin întreruperea curentului, aceste adaosuri se adsorb pe catod, stratul de adsorbţie pasivînd catodul. De aceea momentul închiderii circuitului este însoţit de o creştere a potenţialului. Folosindu-se soluţii extrem de pure (S a m a r ţ e v) s-a ajuns acolo încît chiar după o întrerupere de 50 min. electrodul nu s-a pasivat, iar potenţialul a stabilit la valoarea ε (fig. 6.17).

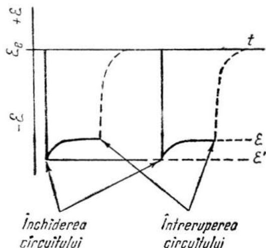


Fig. 6.17. Variaţia potenţialului cu timpul, la depunerea ionilor $Ag^+$ pe electrod de argint.

Lucrînd cu soluţii foarte pure de $AgNO_3$ şi cu electrozi de Ag, V a g r a m i a n a a impurificat intenţionat această soluţie, cu dextrină pentru a

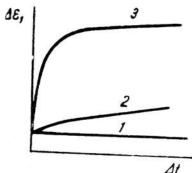



Fig. 6.18. Rolul impurităților asupra polarizării electrodului de argint:

*1* — soluție ultra pură și saturată cu oxigen; *2* — soluție de puritate obișnuită; *3* — soluție cu adaos de 0,2% dextrină.

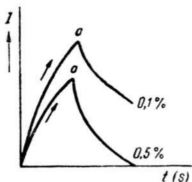



Fig. 6.19. Viteza de creștere a cristalelor este micșorată de adaosul de substanță tensioactivă (punctele „*a*").

urmări efectul produs asupra potențialului de depunere. Gradul de impurificare se măsura prin abaterea $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon' - \varepsilon_e$, care depinde de gradul de pasivare al catodului. S-a constatat că $\Delta\varepsilon_1$ depinde nu numai de concentrația impurităților din soluție, ci și de timpul $\Delta t$ scurs între două întreruperi succesive de curent; $\Delta\varepsilon_1$ crește inițial cu $\Delta t$, stabilindu-se ulterior (fig. 6.18). Aceasta demonstrează că, în condițiile date, adsorbția nu este un proces rapid, ci unul de durată.

Se vede că saturarea cu oxigen a soluției purificate special, nu modifică starea de pasivare a catodului, care rămîne practic nulă. Curba se reproduce și după o întrerupere de 15 minute a curentului. Aceste cercetări dezmint presupunerea că pasivarea catodului de Ag s-ar datora formării unui strat de oxid sau adsorbției oxigenului.

Dar adsorbția nu se produce numai la întreruperea curentului. După cum se vede din figura 6.19 adaosul de substanțe tensioactive reduce viteza de creștere a cristalelor. În soluție curată curentul crește cu timpul (ramurile ascendente) dar adaosul de substanță tensioactivă (dextrină punctele „*a*") reduce curentul și deci viteza de creștere a cristalelor. Efectul este cu atît mai pronunțat cu cît soluția este mai concentrată în substanță tensioactivă. În aceste condiții depunerea nu mai este uniformă, favorizîndu-se desorbția dendritelor; cu cît pasivarea fețelor laterale ale cristalelor care se dezvoltă este mai pronunțată, cu atît suprafața pe care are loc adsorbția este mai mare, și fațeta care crește este mai mică. Densitatea de curent se mărește dacă intensitatea curentului se păstrează constantă și corespunzător crește viteza de dezvoltare a cristalului filiform. Determinînd la microscop secțiunea cristalului care crește și viteza sa de creștere, se poate calcula densitatea de curent reală pe fața activă.

Frînarea reacției de reducere se observă și pe alți catozi decît cel de Ag. Așa de exemplu, este bine studiată influența adaosurilor de substanță tensioactivă asupra vitezei de reducere a staniului (II) din soluții de $SnSO_4$, pe electrod de platină.

În figura 6.20 s-au reprezentat curbele de polarizare $i$-$\eta$, în următoarele 3 cazuri: soluție de $SnSO_4$ pură, *1*; soluție de $SnSO_4$ cu adaos de α-naftol, *2*; soluție de $SnSO_4$ cu adaos de α-naftol + gelatină; *3*. În soluție pură reducerea decurge la un potențial foarte apropiat de potențialul electrodului $Sn$-$Sn^{2+}$. Adaosul de substanțe tensioactive deplasează sensibil curbele $i$-$\eta$. La valori absolute mici și mijlocii ale lui $\eta$ alura curbei *2* pare caracteristică pentru cinetica de difuzie, tinzînd spre curentul limită. Dar curentul limită de pe curbele *2* sau *3* este cu mult mai mic decît curentul de difuzie limită care se stabilește în soluție pură (curba *1*) și nu se datorează difuziei ci energiei de activare mari necesitate de ioni pentru

traversarea stratului de adsorbţie de la suprafaţa catodului; în aceste condiţii viteza de descărcare a ionilor nu mai depinde de potenţial. La o abatere destul de mare de la potenţialul de echilibru, densitatea de curent începe să crească dependenţa $i$-$\eta$ manifestînd acelaşi caracter ca şi în soluţia pură.

O creştere mare a polarizării negative în urma adsorbţiei favorizează formarea unui mare număr de germeni de cristalizare şi de aceea în asemenea condiţii, se obţin depozite microcristaline compacte. În general, adaosul de substanţe tensioactive are o largă utilizare în tehnica electrolizei.

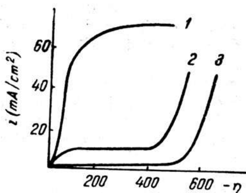



Fig. 6.20. Influenţa unor substanţe tensioactive asupra reducerii staniului: 1 — soluţie de $SnSO_4$ pură; 2 — adaos de α naftol şi 3 — adaos de α naftol + gelatină.

### 6.1.8 DESCĂRCAREA SIMULTANĂ A HIDROGENULUI

Adeseori reducerea catodică a unui metal se desfăşoară cu reducerea paralelă a altor metale sau a hidrogenului. Fenomenul are o mare importanţă practică în rafinarea electrolitică a metalelor, galvanotehnică şi prepararea unor aliaje.

Ca exemplu, să considerăm electroliza unei soluţii apoase de sare de zinc; depunerea zincului pe catod este însoţită de degajarea hidrogenului.

La descărcarea simultană a ionilor viteza specifică de reducere a fiecărei specii $k$ se poate exprima cu ajutorul densităţii de curent $i_k$, determinate. Densitatea de curent totală $i_t$, obţinută cu o intensitate de curent cunoscută raportată la suprafaţa catodului, este egală cu suma densităţilor de curent ale tuturor reacţiilor de reducere:

$$i_t = \Sigma i_k. \tag{6.39}$$

Fireşte că atunci cînd, din motive practice interesează reducerea unei singure specii de ioni, reducerea în paralel a altui ion constituie un proces parazit, deoarece reduce randamentul electrolizei.

Pentru caracterizarea gradului de utilizare al curentului care străbate celula de electroliză se introduce aşa-numitul randament de curent $r$, definit de raportul:

$$r_k(\%) = \frac{i_k}{i_t} \cdot 100. \tag{6.40}$$

Evident, atunci cînd se depun simultan şi alte specii de ioni $r_k < 100\%$; dacă nu se reduce decît un singur ion, nestînjenit de alţii, $i_k = i_t$ şi $r_k = 100\%$.

În soluţiile apoase ale sărurilor, în afara cationilor metalici, există întotdeauna şi ioni $H^+$, a căror concentraţie determină $p$H-ul soluţiei. Dacă potenţialul catodului este mai negativ decît potenţialul de echilibru al hidrogenului (în soluţii neutre potenţialul de descărcare al hidrogenului este $-0{,}415$ V), atunci se va produce inevitabil reducerea ambilor ioni.

Aceasta se poate întîmpla atunci cînd potenţialul de echilibru al metalului în soluţia dată e mai negativ decît potenţialul hidrogenului, dar şi atunci cînd el este mai pozitiv dar catodul este destul de intens polarizat negativ.

În figura 6.21 sînt reprezentate curbele de polarizare ale metalului M şi hidrogenului. După cum se observă, în cazul considerat, potenţialul de echilibru al metalului $\varepsilon_{e,\,M}$ e mai negativ decît $\varepsilon_{e,\,H}$. Reducerea hidrogenului decurge cu o supratensiune mai mare decît cea a metalului. O asemenea situaţie se întîlneşte de exemplu, la reducerea zincului din soluţii apoase.

Atîta timp cît potenţialul electrodului e mai pozitiv decît $\varepsilon_{e,\,H}$, nici hidrogenul şi nici metalul nu se pot reduce; dacă potenţialul are o valoare situată între $\varepsilon_{e,\,H}$ şi $\varepsilon_{e,\,M}$, are loc numai reducerea hidrogenului, iar la valori mai negative decît $\varepsilon_{e,\,M}$, se vor reduce ambii. În aceste condiţii, $i_t = i_H + i_M$; curba de polarizare rezultantă $\Sigma$, se poate obţine prin însumarea ordonatelor curbelor de polarizare H şi M (fig. 6.21). La potenţialul catodic $\varepsilon$ metalul se va reduce cu viteza corespunzătoate lui $i_M$, iar hidrogenul cu $i_H$. Graficul permite determinarea randamentului de curent.

$$r_M = \frac{i_M}{i_t} \cdot 100. \tag{6.40 a}$$

Întrucît curba M este mai abruptă, creşterea polarizării negative va fi însoţită de creşterea randamentului de curent $r_M$ al metalului.

Diagramele de tipul celei prezentate în figura 6.21 permit determinarea cantitativă a modului în care se modifică raportul $i_M/i_H$ atunci cînd potenţialul variază. Deoarece variaţia $[M^{z+}]$ sau $[H^+]$ modifică valoarea potenţialului de echilibru şi deci poziţia curbelor de polarizare, rezultă că randamentul de curent trebuie să depindă de compoziţia soluţiei, adică de concentraţiile metalului şi a ionilor $H^+$. Astfel, mărirea $p$H-ului soluţiei, deplasează $\varepsilon_{e,\,H}$ şi curba de polarizare H spre valori mai negative (pe diagramă spre dreapta), ceea ce se soldează cu creşterea randamentului de curent al metalului la un potenţial dat. Un efect similar are şi creşterea concentraţiei ionilor $M^{z+}$, deoarece $\varepsilon_{0,\,M}$ se deplasează spre sensul pozitiv al potenţialelor. Pe baza relaţiei (6.40) se poate scrie:

$$r_M = \frac{i_M}{i_t} \cdot 100 \qquad \text{şi} \qquad r_H = \frac{i_H}{i_t} \cdot 100, \tag{6.40 a}$$

de unde

$$\frac{r_M}{r_H} = \frac{i_M}{i_H}. \tag{6.41}$$

Întrucît densităţile parţiale de curent depind de concentraţiile ionilor respectivi şi de potenţialul de electroliză $\varepsilon$, se mai pot scrie relaţiile:

$$i_M = k_{0,\,M} c_{M^{z+}} exp\left(-\frac{\alpha_M \varepsilon z_M \mathcal{F}}{RT}\right), \tag{6.42}$$

$$i_H = k_{0,\,H} c_{H^+} exp\left(-\frac{\alpha_H \varepsilon \mathcal{F}}{RT}\right), \tag{6.26 a}$$

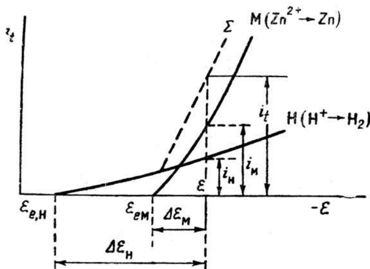



Fig. 6.21. Curbele de polarizare ale metalului şi hidrogenului.

unde $k_{0,M}$ şi $k_{0,H}$ sînt constante în condiţii de lucru date, iar $\alpha_M$ şi $\alpha_H$ coeficienţi de transfer ai ionilor respectivi; în general $\alpha_M \neq \alpha_H$.

Introducînd densităţile de curent astfel exprimate în ecuaţia (6.41) se obţine:

$$\frac{r_M}{r_H} = \frac{k_{0,M}\, c_{M^{z+}}}{k_{0,H}\, c_{H^+}} exp[-(\alpha_M z_M - \alpha_H)\varepsilon f,],$$

$$\text{unde } f = \frac{\mathcal{F}}{RT}\cdot \qquad (6.43)$$

Se vede că dacă $c_{M^{z+}}$ creşte, $r_M$ trebuie să crească şi $r_H$ să scadă; în acelaşi sens va acţiona şi micşorarea $c_{H^+}$.

Dacă $\alpha_M z_M > \alpha_H$, diferenţa din paranteza curbă este pozitivă şi o micşorare a valorii absolute a lui $\varepsilon$ trebuie să crească raportul $r_M/r_H$, deci să mărească randamentul de curent al metalului. Condiţia aceasta se poate realiza atunci cînd $z_M > 1$, pentru că în general $\alpha_M$ nu diferă mult de $\alpha_H$ şi sînt destul de apropiate de $1/2$.

Dacă $z_M = 1$ şi $\alpha_M < \alpha_H$, diferenţa din paranteză este negativă şi negativarea potenţialului va duce la micşorarea randamentului de curent al metalului. În acest caz reducerea ionilor $H^+$ ar decurge cu o supratensiune mai mică decît reducerea metalului; în aceste condiţii reducerea metalului este foarte neavantajoasă (fig. 6.22).

În sfîrşit în cazul particular al egalităţii $\alpha_M z_M = \alpha_H$, potenţialul nu influenţează randamentul de curent.

Dacă se cunoaşte mărimea densităţii curentului de schimb $i_0$, se poate calcula randamentul de curent, folosind relaţiile:

$$i_M = i_{0,M}\, exp(-\alpha_M \eta_M z_M f) \qquad (6.44)$$

şi

$$i_H = i_{0,H}\, exp(-\alpha_H \eta_H f). \qquad (6.44\ a)$$

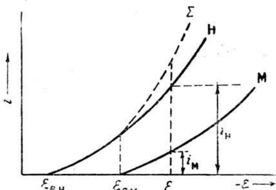



Fig. 6.22. Negativarea potenţialului reduce simţitor randamentul de depunere a metalului.

Logaritmînd avem:

$$\ln \frac{i_M}{i_{0,M}} = -\alpha_M \eta_M z_M f \tag{6.45}$$

şi

$$\ln \frac{i_H}{i_{0,H}} = -\alpha_H \eta_H f. \tag{6.45 a}$$

Să exprimăm explicit supratensiunile $\eta_M$ şi $\eta_H$:

$$\eta_M = -\frac{1}{\alpha_M z_M f} \ln \frac{i_M}{i_{0,M}}, \tag{6.46}$$

$$\eta_H = -\frac{1}{\alpha_H f} \ln \frac{i_H}{i_{0,H}} \tag{6.46 a}$$

şi să simplificăm aceste relaţii, punînd $\alpha_M = \alpha_H = \frac{1}{2}$. În acest caz:

$$\eta_M = -\frac{2}{z_M f} \ln \frac{i_M}{i_{0,M}} \tag{6.47}$$

şi

$$\eta_H = -\frac{2}{f} \ln \frac{i_H}{i_{0,H}} \tag{6.47 a}$$

deşi $\eta_M$ şi $\eta_H$ sînt diferite, potenţialul $\varepsilon$ la care se produce reducerea, este acelaşi. Deci:

$$\varepsilon = \varepsilon_{e,M} + \eta_M = \varepsilon_{e,H} + \eta_H. \tag{6.48}$$

Combinînd egalităţile (6.32), (6.31), şi (6.31*a*) trecînd la logaritmi zecimali şi exprimînd coeficienţii logaritmilor pentru $t = 25°C$, obţinem:

$$\varepsilon = \varepsilon_{e,M} - \frac{0,118}{z_M} \lg \frac{i_M}{i_{0,M}} = \varepsilon_{e,H} - 0,118 \lg \frac{i_H}{i_{0,H}}. \tag{6.49}$$

De unde:

$$0,118 \lg \left[ \left( \frac{i_{0,M}}{i_M} \right)^{1/z_M} \frac{i_H}{i_{0,H}} \right] = \varepsilon_{e,H} - \varepsilon_{e,M}, \tag{6.50}$$

sau

$$\lg \frac{i_H}{(i_M)^{1/z_M}} = \frac{\varepsilon_{e,H} - \varepsilon_{e,M}}{0,118} + \lg \frac{i_{0,H}}{(i_{0,M})^{1/z_M}}. \tag{6.51}$$

Relaţia permite calcularea raportului $i_H/i_M$.

Ca exemplu să considerăm reducerea zincului dintr-o soluţie 0,25 $M$ de $ZnSO_4$, acidulată cu $H_2SO_4$ pînă la $pH = 0$. În aceste condiţii:

$$\varepsilon_{e,Zn} = -0,78 \quad \text{iar} \quad \varepsilon_{e,H} = 0$$

$$i_{0,Zn} = 10^{-5}\ A/cm^2 \quad \text{iar} \quad i_{0,H}\ (\text{pe zinc}) = 10^{-11}\ A/cm^2.$$

Înlocuind aceste valori în ecuaţia de mai sus, obţinem:

$$i_H = 10^{-2}(i_{Zn})^{1/2}.$$

Dacă de exemplu $i_{Zn} = 100\ A/cm^2$, atunci $i_H = 10^{-1}\ A/cm^2$, adică valorează 0,1% din $i_{Zn}$. Cunoscînd $i_H$ şi $i_{Zn}$, se poate calcula $r_{Zn}$ şi evident $r_H(= 100 - r_{Zn})$.

Participarea ionilor $H^+$ la reacţia catodică şi la transportul sarcinii electrice, cauzează o modificare de $pH$ în stratul precatodic. Dacă viteza de descărcare a ionilor $H^+$ depăşeşte pe cea de transport a lor în stratul precatodic, soluţia sărăceşte în ioni $H^+$, iar aciditatea ei se micşorează. Creşterea $pH$-ului în stratul precatodic al soluţiei poate să ducă la rezultate nedorite; cînd $pH$-ul atinge valori la care cationii metalici formează hidroxizi greu solubili sau săruri bazice, începe precipitarea acestora. Pătrunzînd în metalul care se depune, precipitatul aduce prejudicii calităţii depozitului. Pentru a compensa variaţia de $pH$ în stratul precatodic, în soluţie se adaugă substanţe care constituie sisteme tampon; adaosul de acid boric, săruri de amoniu etc., are tocmai acest rol.

Dacă viteza de descărcare a $H^+$ e mai mică decît viteza de transport spre stratul precatodic, atunci aciditatea soluţiei creşte, ceea ce poate provoca micşorarea randamentului de curent al metalului, întrucît creşte $c_{H^+}$. Agitarea şi încălzirea soluţiei constituind factori care acţionează în sensul egalării concentraţiei soluţiei, vor micşora variaţiile de $pH$ în stratul precatodic.

La reducerea catodică simultană a $H^+$ şi a metalelor este posibilă dizolvarea în acestea din urmă a hidrogenului atomic. Cercetîndu-se firul obţinut pe cale electrolitică s-a observat în el un conţinut de pînă la 9,2% atomi de hidrogen. Absorbţia hidrogenului cauzează denaturări importante ale reţelei cristaline şi înrăutăţeşte calităţile mecanice ale metalului. O ulterioară încălzire permite îndepărtarea majorităţii hidrogenului absorbit. Proprietăţile electrochimice ale Fe şi Ni obţinuţi pe cale electrolitică din soluţii apoase, se deosebesc de proprietăţile aceloraşi metale după încălzirea ulterioară, în timpul căreia s-a eliminat H.

### 6.1.9 DESCĂRCAREA SIMULTANĂ A IONILOR METALICI

Discuţia privind reducerea simultană a două metale se aseamănă în multe privinţe cu aceea de la reducerea paralelă a unui metal cu hidrogenul. Deosebirea esenţială constă în faptul că prin reducerea paralelă a două sau mai multe metale se obţin aliaje. Caracteristicile aliajelor obţinute se determină din diagramele de stare ale sistemelor şi bineînţeles din concentraţiile metalelor. Dacă la o concentraţie dată componenţii

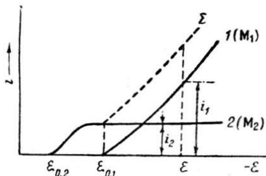



Fig. 6.23. Curbele de polarizare a doi ioni metalici.

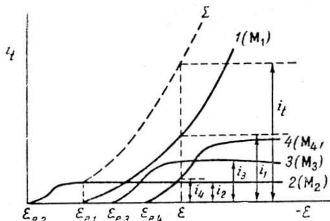



Fig. 6.24. Electrodepunerea simultană a mai multor metale.

aliajului pot forma soluţii solide, atunci ionii metalici care se reduc simultan, vor participa împreună la construirea reţelei cristaline. Micile adaosuri de metale străine formează de obicei soluţii solide.

Soluţia solidă, obţinută la cristalizarea pe catod în microvolume izolate, poate avea o concentraţie deosebită de cea a soluţiei din care se obţine şi deci să nu fie în echilibru cu aceasta.

Posibilitatea formării de aliaje pe catod cauzează modificarea potenţialului la care începe reducerea fiecărui metal ; deoarece deplasarea potenţialului are loc spre valori pozitive, formarea aliajelor facilitează descărcarea cationilor. Aceasta se explică în primul rînd prin aceea că formarea aliajului este însoţită de o micşorare a energiei potenţiale a componenţilor (o scădere de entalpie liberă molară parţială) şi prin aceea că activitatea metalului din aliaj este subunitară.

Să considerăm cîteva exemple de reduceri simultane de metale, folosind curbele de polarizare. Fie o soluţie bogată de ioni $M_1^{z_1+}$ şi săracă în ioni $M_2^{z_2+}$ , metalul $M_2$ fiind mai electropozitiv decît $M_1$ (fig. 6.23). La potenţialul catodic $\varepsilon$, metalul $M_2$ se reduce în condiţiile curentului de saturaţie, în timp ce $M_1$ (curba 1), datorită concentraţiei mari a ionilor, este departe de curentul de saturaţie. În aceste condiţii, mărirea polarizaţiei trebuie să crească randamentul de curent al metalului $M_1$, întrucît viteza de reducere a lui $M_2$ nu mai poate să crească. Prin agitarea soluţiei curentul limită pentru $M_2$ va creşte (curba *2* se va situa mai sus) şi fără ca viteza de reducere a metalului $M_1$ să se modifice, randamentul său de curent se va micşora.

Nu trebuie să se uite că potenţialele $\varepsilon_{e,1}$ şi $\varepsilon_{e,2}$ la care începe reducerea ionilor, $M_1^{z_1+}$ şi $M_2^{z_2+}$ derivă din afinitatea de formare a aliajului şi deci nu coincid cu potenţialele de echilibru ale metalelor pure.

În figura 6.24 este reprezentat un caz ceva mai complicat, corespunzător reducerii simultane a 4 specii de cationi. La potenţialul $\varepsilon$ metalele $M_2$ şi $M_3$ (curbele *2*, *3*) se reduc în condiţiile curenţilor limită ; în schimb metalele $M_1$ şi $M_4$, mai electronegative, nu au ajuns încă la această limită (curbele *1* şi *4*). Mărirea polarizării micşorează mai întîi randamentele

de curent pentru $M_2$ și $M_3$, iar de la un anumit potențial, și randamentul de curent al potențialului 4. La o micșorare corespunzătoare a polarizării, reducerea metalului $M_4$ se poate evita. Pe figura 6.24 se vede că aceasta are loc la potențiale catodice mai pozitive decît $\varepsilon_{e,4}$. În acest caz, metalul $M_2$ se va reduce în condițiile curentului de saturație, iar $M_1$ și $M_3$ corespunzător curbelor de polarizare *1* și *3*.

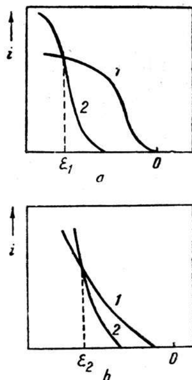


Fig. 6.25. Curbele de polarizare la depunerea cuprului și zincului:

*a* — din soluții alcaline de pirofosfați: *1* — Cu din $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$; *2* — Zn din $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$; *b* — din soluții de cianuri: *1* — Cu din $Cu(CN)_4^{2-}$; *2* — Zn din $Zn(CN)_4^{2-}$.

Alegînd judicios compoziția soluției și potențialul catodului, se pot obține aliaje de compoziție dorită. Astfel, de exemplu, pe obiectele de fier se pot depune electrolitic aliaje de cupru-zinc (alamă) sau cupru-staniu (bronz) ș.a. Electrodepunerile pe bază de staniu prezintă un interes deosebit în galvanotehnică (acoperiri de protecție, protecție decorativă), grație calităților pe care le posedă depozitul.

Alama cu un conținut de 30% Zn, se poate obține din soluții alcaline cianurate sau conținînd anion pirofosfat. Curbele de polarizare individuale ale celor două metale sînt redate în figura 6.25; Cu $\varepsilon_1$ și $\varepsilon_2$ s-au notat potențialele de depunere ale aliajelor, în cele două cazuri.

Aliajul Sn-Ni cu un conținut de pînă la 65% Sn, prezintă o mare rezistență la coroziune și nu se solvă în acizi minerali; chiar acidul $HNO_3$ reacționează încet cu el. Analiza roentgenografică demonstrează că în acest aliaj sînt prezente legături intermetalice, care nu se pot obține decît pe cale electrolitică. Pentru obținerea acestor aliaje se recomandă următoarele condiții de electroliză:

— baia electrolitică: $NiCl_2$ 2,1 — 2,5 *N*; $SnCl_2$ 0,4 — 0,5 *N*; NaF 0,7 *N*; $NH_4F$ 1 *N*;
— *p*H: 4,0 — 4,5;
— temperatura electrolitului: 45 — 55°C;
— densitatea de curent: 0,5 — 4,0 A/dm²;
— anozi din Sn și Ni, avînd raportul suprafețelor 1 : 20.

Deoarece $\varepsilon_{e,\,Sn}$ și $\varepsilon_{e.\,Ni}$ diferă cu 0,11 V (Ni e mai negativ), clorurilor de Sn și Ni, li se adaugă NaF și $NH_4F$, în prezența cărora se formează anionii complecși $(SnF_4)^{2-}$ și $(SnCl_2F_2)^{2-}$, iar potențialul de descărcare al Sn se deplasează spre valori mai negative.

Compoziția aliajului depinde în mică măsură de concentrația staniului și a nichelului din electrolit sau de natura cationului din florură. Acest cation joacă însă un mare rol în fixarea proprietăților fizico chimice a depunerilor. Astfel, prezența $NH_4F$ conferă depozitelor luciu și fragilitate, în timp ce în prezența NaF depozitele devin mate, dar elastice; adăugarea simultană a celor două săruri se soldează cu apariția unor depozite lucioase și relativ elastice. Limitele densității de curent între care se obțin depozite lucioase

depind de temperatură şi *p*H-ul electrolitului: ridicarea *p*H-ului şi a temperaturii electrolitului micşorează intervalul admis pentru densitatea de curent. Intervalul larg, cuprins între 1—4 A/dm² corespunde unui *p*H = = 2,5 la 50 — 70 °C, sau *p*H = 4,5 la temperaturi cuprinse între 45 şi 50 °C.

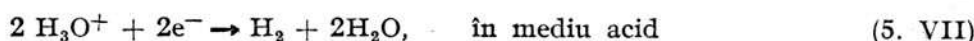
Pentru a se obţine depuneri cu un conţinut mai scăzut de staniu, se adaugă substanţe organice, cum ar fi acidul parafenolsulfonic în concentraţie 0,5 *M* în prezenţa lui, conţinutul în Sn poate coborî pînă la 53%. Acest adaos nu influenţează de loc polarizarea la depunerea Ni, compoziţia depunerilor păstrîndu-se constantă într-un larg interval de densitate de curent (1,5 — 4,5 A/dm²).

## 6.2. REACŢIA DE DESCĂRCARE A HIDROGENULUI

Prototip de reacţie de electrod, adeseori pomenit în cinetica de electrod, jucînd un rol esenţial în fenomenul de coroziune şi însoţind electrodepunerea metalelor, reacţia de descărcare a hidrogenului se bucură de un loc special în cadrul reacţiilor electrochimice. Ea are o istorie extrem de bogată, care se confundă adeseori cu istoria unor noţiuni cum sînt supratensiunea, electroliza apei şi legată de aceasta, prepararea apei grele. În privinţa supratensiunii este utilă următoarea precizare. Pînă pe la mijlocul secolului al 20-lea supratensiunea era considerată ca o particularitate a unor reacţii de electrod, în special a degajării hidrogenului, ale cărei cauze au fost mult cercetate. S-a crezut în general că un sistem electrod-soluţie care necesită supratensiune era perturbat oarecum de către un film de gaz, care impiedica scurgerea curentului. Imaginea de azi este diferită şi anume: supratensiunea este un fenomen ce însoţeşte în mod necesar scurgerea unui curent net prin orice interfaţă. Reacţiile se deosebesc numai în mărimea supratensiunii asociate cu o densitate de curent determinată; pentru a avea o supratensiune de activare nulă, densitatea de curent de schimb ar trebui să fie infinită, iar evitarea supratensiunii de concentraţie ar fi posibilă numai dacă densitatea de curent limită şi deci fluxul de transport ar fi infinite. Or, ambele condiţii sînt imposibile în sisteme reale şi nu sînt satisfăcute decît în experienţe imaginare.

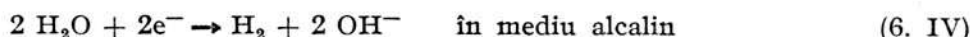
### 6.2.1 MECANISME DE REACŢIE POSIBILE

Reacţia globală de descărcare a hidrogenului este:



$$2\,H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O, \quad \text{în mediu acid} \qquad (5.\ VII)$$

sau



$$2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^- \quad \text{în mediu alcalin} \qquad (6.\ IV)$$

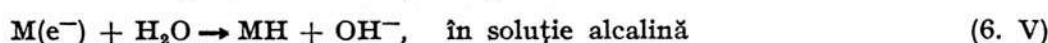
Din mulţimea de variante care s-au propus de-a lungul a şase decenii, azi nu se mai păstrează decît două. Comună ambelor variante le este descrierea modului în care ionii hidroniu ating suprafaţa electrodului. Proto-

nii hidrataţi sînt reduşi pentru a forma atomi de hidrogen pe centrele libere ale suprafeţei de electrod:



$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O, \quad \text{în soluţie acidă} \qquad (5.\ XXXIV)$$

Formarea atomului de hidrogen adsorbit este posibilă şi în mediu alcalin, unde concentraţia ionilor $H_3O^+$ este disparentă; aici însă are loc reducerea moleculelor de apă:



$$M(e^-) + H_2O \rightarrow MH + OH^-, \quad \text{în soluţie alcalină} \qquad (6.\ V)$$

Etapa următoare constă dintr-o reacţie de desorbţie şi după modul în care aceasta are loc, se disting cele două variante acceptate azi.

Într-una din variante, desorbţia ar putea avea loc după reacţia:



$$MH + MH \rightarrow H_2 + 2M, \qquad (6.\ VI)$$

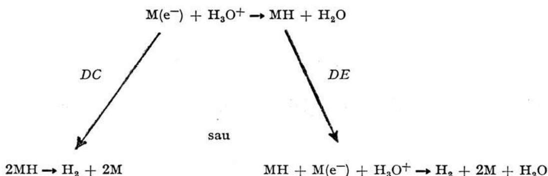
care este o etapă de desorbţie chimică sau numită şi reacţie de recombinare catalitică, recombinare Tafel (după numele celui care a propus-o cel dintîi), etapă atom-atom etc. În cursul ei atomii de hidrogen adsorbiţi, formaţi în etapa precedentă, de descărcare, difuzează de-a lungul suprafeţei electrodului, printre moleculele de apă sau îndepărtîndu-le din cale, pînă cînd se întîmplă ciocnirea cu un alt atom de hidrogen adsorbit, soldată cu formarea moleculei $H_2$.

Kobozev şi Nekrasov au sugerat o altă continuare a reacţiei, propunînd alternativa etapei de desorbţie electrodică:



$$MH + H_3O^+ + M(e^-) \rightarrow H_2 + H_2O + 2M \qquad (6.\ VII)$$

Ea este cunoscută şi sub numele de desorbţie electrochimică sau recombinare ion-atom. Prin urmare cele două căi de reacţie sînt:




unde *DC* şi *DE* simbolizează desorbţia chimică şi respectiv electrochimică (sau de pe electrod). Ele diferă substanţial una de alta. Astfel, în varianta desorbţiei de pe electrod, se observă că MH trebuie să fie în mare concentraţie, deoarece altfel există puţine şanse pentru descărcarea protonilor prin intermediul atomilor adsorbiţi MH. Faptul e evident la considerarea ecuaţiei cinetice a etapei:

$$v_{DE} = k_{DE}\,\theta_{MH}\,c_{H^+}\exp(-\beta\mathfrak{F}\Delta\phi/RT). \qquad (6.52)$$

Se vede că $v_{DE} \rightarrow 0$ pe măsură ce $\theta_{MH}$ se micşorează. Această condiţie nu poate interzice calea adsorbţiei chimice, care se poate desfăşura la acoperiri mici.

În ceea ce priveşte etapa determinantă de viteză, se poate spune că în cadrul fiecărei variante, oricare din cele două etape consecutive poate prelua controlul vitezei de reacţie în procesul global.

Să considerăm de exemplu varianta *DC*; atît reacţia de descărcare (*RD*) cît şi cea de desorbţie chimică (*DC*) pot fi determinante de viteză. Dacă mecanismul nu conţine reacţii cuplate (viteza etapei într-un sens este mult mai mare decît în celălalt sens şi sensibil egală cu a etapei consecutive ceea ce corespunde regimului staţionar), se poate presupune că etapa nedeterminantă de viteză este în stare de echilibru. Fie etapa de descărcare determinantă de viteză; atunci:



$$H_3O^+ \xrightarrow{RD} MH \overset{DC}{\rightleftharpoons} H_2 \qquad (6.\ VIII)$$

şi reciproc, dacă *DC* este *edv*:



$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightleftharpoons} MH \xrightarrow{DC} H_2 \qquad (6.\ IX)$$

Asemănător, pentru varianta desorbţiei electrochimice *DE*, atît reacţia de descărcare (*RD*) cît şi *DE* pot constitui *edv*:

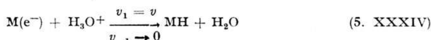


$$H_3O^+ \xrightarrow{RD} MH \overset{DE}{\rightleftharpoons} H_2 \qquad (6.\ VIII\ a)$$



$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightleftharpoons} MH \xrightarrow{DE} H_2 \qquad (6.\ IX\ a)$$

Cu acestea însă nu am epuizat toate posibilităţile ce ni se oferă, deoarece reacţia se poate desfăşura şi după un mecanism de etape cuplate; în varianta *DC*, reacţia ar urma calea etapă de descărcare cuplată cu etapă de desorbţie chimică:

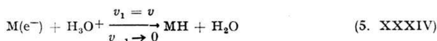


$$M(e^-) + H_3O^+ \xrightarrow[v_{-1} \to 0]{v_1 = v} MH + H_2O \qquad (5.\ XXXIV)$$

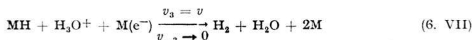


$$2MH \xrightarrow[v_{-2} \to 0]{v_2 = v} H_2 + 2M \qquad (6.\ VI)$$

unde $v$ reprezintă viteza reacţiei globale. În alternativa *DE*, avem:



$$M(e^-) + H_3O^+ \xrightarrow[v_{-1} \to 0]{v_1 = v} MH + H_2O \qquad (5.\ XXXIV)$$



$$MH + H_3O^+ + M(e^-) \xrightarrow[v_{-3} \to 0]{v_3 = v} H_2 + H_2O + 2M \qquad (6.\ VII)$$

### 6.2.2 DETERMINAREA MECANISMULUI DE REACŢIE

În cele ce urmează vor fi menţionate cîteva tehnici utilizate la determinarea mecanismului reacţiei de degajare a hidrogenului, dependent în mare măsură de natura electrodului luat în lucru.

Măsurarea densităţii curentului de schimb oferă o cale de evaluare a vitezei de reacţie în condiţii de echilibru şi în acelaşi timp permite clasifi-

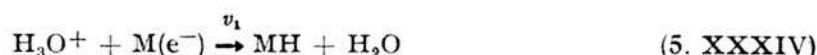
*Tabelul 6.6*

**Densitatea de curent de schimb $i_0$ a reacţiei de degajare a hidrogenului pe diverse metale, în soluţie de $H_2SO_4 \sim 1\ M$**

| Metalul | $-\lg i_0$(A/cm²) | Metalul | $-\lg i_0$(A/cm²) |
|---|---|---|---|
| Pd | 3,0 | Nb | 6,8 |
| Pt | 3,1 | Ti | 8,2 |
| Rh | 3,6 | Cd | 10,8 |
| Ir | 3,7 | Mn | 10,9 |
| Ni | 5,2 | Tl | 11,0 |
| Au | 5,4 | Pb | 12,0 |
| W | 5,9 | Hg | 12,3 |

carea în buni sau răi a electrocatalizatorilor folosiţi pentru reacţia de degajare a hidrogenului (tab. 6.6) ; din datele tabelului rezultă că de exemplu Cd, Mn, Tl, Pb şi Hg nu constituie buni electrocatalizatori ai reacţiei.

Determinarea coeficientului de transfer poate fi de folos uneori pentru indicarea mecanismului. Să considerăm ca bază pentru discuţie calea desorbţiei chimice şi etapa de descărcare a ionilor hidroniu, determinantă de viteză :



$$H_3O^+ + M(e^-) \xrightarrow{v_1} MH + H_2O \qquad (5.\ XXXIV)$$



$$2MH \underset{v_{-2}}{\overset{v_2}{\rightleftharpoons}} H_2 + 2M \qquad (6.\ VI)$$

Densitatea de curent a *edv* se calculează cu ecuaţia B u t l e r — V o l m e r:

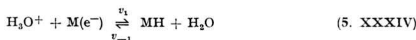
$$\vec{i} = 2\mathfrak{F} k_1 c_{H_3O^+} (1 - \theta_H) exp(-\beta \mathfrak{F} \Delta\phi/RT). \qquad (6.53)$$

Presupunînd acoperiri mici cu atomi H($\theta_H \to 0$ sau $1 - \theta \approx 1$), mai avem:

$$\vec{i} = 2\mathfrak{F} k_1 c_{H_3O^+} exp(-\beta \mathfrak{F} \Delta\phi/RT). \qquad (6.54)$$

În acest caz, coeficientul de transfer $\vec{\alpha}$ este egal cu factorul de simetrie: $\vec{\alpha} = \beta$.

Să alegem acum etapa de desorbţie chimică determinantă de viteză:



$$H_3O^+ + M(e^-) \underset{v_{-1}}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} MH + H_2O \qquad (5.\ XXXIV)$$



$$2\ MH \xrightarrow{v_2} H_2 + 2M \qquad (6.\ VI)$$

Densitatea de curent de reducere va fi de astă dată:

$$\vec{i} = 2\mathfrak{F} v_2. \qquad (6.55)$$

Deoarece viteza desorbției chimice $v_2$ este:

$$v_2 = k_2(k'\theta_H)^2, \tag{6.56}$$

unde $k'\theta_H$ reprezintă concentrația atomilor de hidrogen adsorbiți, la acoperirea $\theta_H$($k'$ este viteza de desorbție pentru $\theta_H = 0$), combinarea egalităților (6.55) și (6.56) duce la:

$$\vec{i} = 2\,\mathcal{F}\,k_2 k'^2\,\theta_H^2. \tag{6.57}$$

Folosind aproximația stării de cuasi-echilibru pentru etapa de descărcare, se poate scrie egalitatea vitezelor $v_1$ și $v_{-1}$:

$$k_1 c_{H_3O^+}(1-\theta_H)exp(-\beta\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT) \approx k_{-1}k'\theta_H\,exp\,[(1-\beta)\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT], \tag{6.58}$$

sau

$$\frac{\theta_H}{1-\theta_H} = \frac{k_1}{k_{-1}k'}\,c_{H_3O^+}exp(-\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT), \tag{6.59}$$

de unde se poate calcula:

$$\theta_H = \frac{k_1 c_{H_3O^+}exp(-\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT)}{k_1 c_{H_3O^+}exp(-\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT) + k_{-1}k'}. \tag{6.60}$$

La supratensiuni mici, termenul întîi din numitor se poate neglija în raport cu termenul al doilea și astfel se mai obține:

$$\theta_H \approx \frac{k_1 c_{H_3O^+}exp(-\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT)}{k_{-1}k'}, \tag{6.61}$$

Substituind această valoare a lui $\theta_H$ în ecuația (6.57), se obține:

$$\vec{i} = 2\,\mathcal{F}\,k_2 k'^2\,\frac{k_1^2 c_{H_3O^+}^2\,exp(-2\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT)}{k_{-1}^2 k'^2},$$

$$\vec{i} = 2\,\mathcal{F}\,k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2\cdot c_{H_3O^+}^2 exp(-2\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT). \tag{6.62}$$

În concluzie, la supratensiuni mici, coeficientul de transfer $\vec{\alpha}$ al reacției în care *edv* este desorbția chimică, precedată de transfer de sarcină în condiții de cuasi-echilibru, este egal cu 2.

Dar deși cele două mecanisme ale variantei *DC* se caracterizează prin coeficienți de transfer $\vec{\alpha}$ diferiți (1/2 și respectiv 2), nu înseamnă că determinarea exclusivă a coeficientului de transfer ne furnizează o indicație univocă mecanismului; există și alte mecanisme decît cele presupuse, care se caracterizează prin aceleași valori ale coeficientului de transfer.

Să revenim la mecanismul descărcare-desorbție de electrod, care este probabil adeseori cel care are loc la supratensiuni ridicate, cînd curenții în sens invers ai celor două etape sînt neglijabili. Densitatea de curent a etapei de descărcare este:

$$\vec{i} = 2\,\mathcal{F}\,k_1 c_{H_3O^+}(1-\theta_H)exp(-\beta\,\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT), \tag{6.63}$$

iar a etapei de desorbţie de electrod:

$$\vec{i} = 2\mathcal{F} k_1 c_{H_3O^+} k'\theta_H exp(-\beta \mathcal{F} \Delta\Phi/RT). \tag{6.64}$$

Presupunînd condiţii de regim staţionar, cele două densităţi de curent sînt egale, ceea ce conduce la relaţia:

$$\frac{\theta_H}{1-\theta_H} = \frac{k_1}{k_3 k'}, \tag{6.65}$$

de unde

$$\theta_H = \frac{k_1}{k_1 + k_3 k'}. \tag{6.66}$$

Dacă presupunem $k_1 \ll k_3 k'$, rezultă:

$$\theta_H \approx \frac{k_1}{k_3 k'}, \tag{6.67}$$

sau şi că

$$\theta_H \ll 1. \tag{6.68}$$

Dacă $\theta_H \ll 1$, ecuaţia (6.53) se mai poate scrie şi sub forma:

$$\vec{i} = 2\mathcal{F} k_1 c_{H_3O^+} exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT),$$
$$\vec{i} = i_0 exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT), \tag{6.69}$$

unde

$$i_0 = 2\mathcal{F} k_1 c_{H_3O^+} exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT). \tag{6.70}$$

Din care se găseşte că $\vec{\alpha} = \beta = 1/2$. Dar chiar şi pentru descărcarea determinantă de viteză, urmată de desorbţie de electrod în stare de cuasi — echilibru, se găseşte tot $\vec{\alpha} = \beta = 1/2$ $(\theta_H = 0)$.

În general, folositoare pentru a decide asupra mecanismului de reacţie, determinarea ordinului de reacţie nu furnizează vreo indicaţie valoroasă în cazul reacţiei de degajare a hidrogenului.
Derivata $(\partial \lg i/\partial \lg c_{H_3O^+})_{\Delta\Phi}$ are valori egale pentru diverse mecanisme presupuse. Mai utilă este determinarea numărului stoechiometric $\nu$.

Să considerăm din nou cele două variante de mecanism, a desorbţiei chimice (*DC*) şi a desorbţiei de electrod *DE*. Se vede că în secvenţa:



$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O \qquad (5.\ XXXIV)$$



$$2MH \rightleftharpoons H_2 + 2M \qquad (6.\ VI)$$

$\nu = 2$, pe cînd în mecanismul:



$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O \qquad (5.\ XXXIV)$$



$$M(e^-) + H_3O^+ + MH \rightleftharpoons 2M + H_2O + H_2 \qquad (6.\ VII)$$

$\nu = 1$.

S-a arătat (D e v a n a t h a n) că fracţia de acoperire cu hidrogen atomic, $\theta_H$, poate constitui de asemenea un parametru util pentru elucidarea mecanismului de reacţie. Astfel, dacă de exemplu în regim staţionar acoperirea

suprafeței cu H este mare, este improbabil ca *edv* să fie *DC*, deoarece se știe că aceasta este asociată cu acoperiri mici. De asemenea, atunci cînd numerele stoechiometrice nu sînt disponibile și nu se poate face o distincție între mecanismele:



$$H_3O^+ \xrightarrow{RD} MH \overset{DC}{\rightleftharpoons} H_2 \quad \text{și} \qquad (6.\ VIII\ a)$$



$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightleftharpoons} MH \xrightarrow{DE} H_2 \qquad (6.\ IX\ a)$$

determinarea acoperirii cu hidrogen permite distingerea lor, deoarece acoperiri mici nu sînt compatibile cu cel de-al doilea mecanism.

Nu lipsite de valoare sînt și determinările de entalpii de adsorbție la fixarea hidrogenului pe diverși electrozi, precum și efectele izotopice asupra vitezei de reacție. Entalpia de adsorbție pe majoritatea metalelor este aproximativ egală cu energia legăturii M—H astfel că accentuarea caracterului „*d*" al metalului din care e confecționat electrodul se soldează cu scăderea entalpiei de adsorbție și cu mărirea acoperirii cu hidrogen.

În privința efectului izotopic, prevederile teoretice pentru fiecare mecanism presupus se bazează pe suprafețele de energie potențială ale reacției, pe modificările suprafețelor de energie de activare și variațiile de energie de activare ce însoțesc schimbările de izotopi într-unul din reactanți

În tabelul 6.7 s-au prezentat diversele tipuri de mecanisme prin care hidrogenul se degajă pe unele metale.

*Tabelul 6.7*

**Mecanisme de reacție pentru degajarea hidrogenului pe cîteva metale, în soluție acidă.**

| Metalul | Mecanismul |
|---|---|
| Hg, Pb, Cd | Etapa de descărcare determinantă de viteză, urmată de desorbție electrodică |
| Ni, W, Au | Descărcarea protonului, urmată de desorbția electrodică, determinantă de viteză |
| Pt, Rh | Descărcarea protonului, urmată de desorbție chimică, determinantă de viteză; pe metale activate deosebit, difuzia moleculelor care părăsesc suprafața electrodului, devine determinantă de viteză |

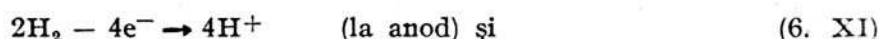
## 6.3. REACȚIA DE REDUCERE ȘI DE DEGAJARE A OXIGENULUI

Reducerea catodică a oxigenului are o deosebită importanță în electrochimie, deoarece ea joacă un rol de prim ordin în multe reacții. De exemplu, reducerea oxigenului constituie baza combustiei electrochimice, care este strîns legată de combustia chimică. Reacția de combustie chimică a hidrogenului, cu formare de apă și degajare de energie, este explozivă și se poate descrie prin egalitatea bine cunoscută:

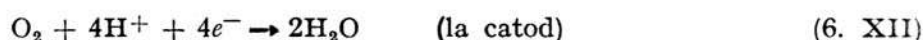


$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad (6.\ X)$$

Combustia electrochimică a hidrogenului are loc la rece şi constă din următoarele reacţii de electrod:



$$2H_2 - 4e^- \rightarrow 4H^+ \quad \text{(la anod) şi} \qquad (6.\ XI)$$



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad \text{(la catod)} \qquad (6.\ XII)$$

În combustia chimică asistăm la interacţiunea directă a combustibilului cu oxigenul, în cazul combustiei electrochimice procesul se desăvîrşeşte în două reacţii de electrod parţiale, care constau în transfer de sarcină la interfeţele electrod/electrolit ale sistemului. Energia chimică a reacţiei se transformă cu randamente superioare în energie electrică, sistemul constituind aşa numita pilă de combustie, realizare tehnică foarte promiţătoare în domeniul conversiei directe de energie.

Reacţia de reducere a oxigenului constituie procesul consumator de electroni în coroziunea metalelor (v. secţ. 6.4), a cărei combatere are implicaţii economice deosebite.

În sfîrşit un ultim domeniu în care reducerea oxigenului deţine o importanţă extraordinară, este cel al vieţii; viaţa este posibilă graţie reducerii oxigenului. Energia necesară vieţii derivă din reacţiile de combustie a alimentelor ingerate, care cedează electroni în cursul degradării lor; acceptorul de electroni este tocmai oxigenul, reactant necesar în reacţiile electrochimice generatoare de viaţă. În organismele vii rolul electrocatalizatorului este preluat de enzime, care sînt combinaţii dintre ioni metalici şi un rest proteinic enorm ca dimensiune. În citocromi, care sînt enzime ce conţin fier, este probabil că ionul metalic constituie sediul transferului de electroni, atît în sens catodic cît şi în sens anodic, ele fiind analog sub acest aspect cu electrodul metalic dintr-un generator electrochimic de energie.

### 6.3.1 DESPRE MECANISMUL REDUCERII OXIGENULUI

Reacţia de reducere a oxigenului este mai puţin studiată decît reacţia de degajare a hidrogenului, probabil din cauza faptului că importanţa ei considerabilă a fost înţeleasă numai în ultimii ani. Din acest motiv generalizările sau criteriile de care dispune electrochimistul la reacţia de reducerea oxigenului sînt mai puţin fundamentate. La aceasta concură şi faptul că studiul reducerii catodice a oxigenului nu se poate efectua pe un număr atît de mare de substraturi ca degajarea hidrogenului din cauza potenţialului mult mai pozitiv pe care-l reclamă reacţia: în soluţii acide avînd $pH = 0$, oxigenul este redus la circa $+ 1{,}2$ V/*EHN*. Or, la acest potenţial, multe din metalele pe care ar avea loc reacţia ar fi deja dizolvate. Sub acest aspect, potenţialul de electrod este determinat de două reacţii: reducerea catodică a oxigenului şi oxidarea anodică a metalului; electrodul este de fapt un sistem care se corodează şi de aceea, unul din principalele obiective ale cercetărilor electrochimice îl constituie confecţionarea unui electrod în care substratul să fie mai puţin costisitor decît Pt şi celelalte metale nobile, să posede o bună rezistenţă chimică faţă de mediul de reacţie şi să fie bun conductor electric.

În cele ce urmează se va aborda exemplul reducerii catodice a oxigenului pe electrod de iridiu. Indiferent de natura, acidă sau alcalină a soluţiei panta curbei Tafel este de aproximativ 0,11 V pentru reacţia de reducere:



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (6.\ XII)$$

şi de aproape 0,04 V (dacă $\eta \leqslant 0{,}25$ V) pentru reacţia de degajare a oxigenului:



$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (6.\ XII)$$

Valorile corespunzătoare ale coeficienţilor de transfer sînt $\overrightarrow{\alpha} \approx \frac{1}{2}$ şi respectiv $\overleftarrow{\alpha} = 3/2$, iar numărul stoichiometric este, conform egalităţii $\nu = z/(\overleftarrow{\alpha} + \overrightarrow{\alpha})$, egal cu 2. Mai făcînd presupunerea că $\beta = \frac{1}{2}$, se poate scrie:

$$\overrightarrow{\alpha} = \frac{\frac{1}{2}(4 - \overleftarrow{\gamma} - \overrightarrow{\gamma}) + \overrightarrow{\gamma}}{2} = \frac{1}{2} \qquad (6.71)$$

deoarece $z = 4$. Relaţia se poate reduce la forma mai simplă:

$$\frac{\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}}{2} - \overrightarrow{\gamma} = 1. \qquad (6.72)$$

Deoarece suma $(\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma})$ reprezintă numărul total de electroni transferaţi în toate etapele, cu excepţia celei determinante de viteză, rezultă că suma trebuie să fie un număr întreg; tot întreg trebuie să fie şi $\overrightarrow{\gamma}$. Valorile pentru care este satisfăcută egalitatea (6.72) sînt: $\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma} = 2$ şi $\overrightarrow{\gamma} = 0$ sau $(\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}) = 4$ şi $\overrightarrow{\gamma} = 1$.

Analog, pentru reacţia de degajare a oxigenului, unde $\overleftarrow{\alpha} = 3/2$ $\nu = 2$, $z = 4$ şi presupunînd $\beta = \frac{1}{2}$, avem:

$$\overleftarrow{\alpha} = \frac{2 - (\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}/2) + \overleftarrow{\gamma}}{2} = \frac{3}{2}, \qquad (6.73)$$

sau

$$\overleftarrow{\gamma} - \frac{\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}}{2} = 1. \qquad (6.74)$$

Condiţia (6.74) este satisfăcută pentru $(\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}) = 2$ şi $\overrightarrow{\gamma} = 2$ sau $(\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}) = 4$ şi $\overleftarrow{\gamma} = 3$.

Există, prin urmare, două posibilităţi:

$$\overrightarrow{\gamma} = 0 \quad \text{şi} \quad \overleftarrow{\gamma} = 2 \qquad (1)$$

sau

$$\overrightarrow{\gamma} = 1 \quad \text{şi} \quad \overleftarrow{\gamma} = 3 \qquad (2)$$

Dacă cea dintîi e corectă, *edv* va fi transferul de sarcină; dacă, dimpotrivă, cea de a doua este valabilă, *edv* trebuie să fie o etapă de natură chimică.

Damjanovic a propus 3 mecanisme de reducere a oxigenului pe iridiu în care o etapă de transfer de sarcină este determinată de viteză şi care sînt compatibile de condiţiile: $\nu = 2$; $\overleftarrow{\gamma} = 0$ şi $\gamma = 0$ şi $\overleftarrow{\alpha} = 3/2$ (tab. 6.8).

*Tabelul 6.8*

**Mecanisme propuse de Damjanovic pentru reducerea oxigenului pe electrod de iridiu**

| Nr. | Mecanismul |
|---|---|
| *I* | *1.* $O_2 + 2M \rightleftharpoons 2MO$<br>*2.* $MO + H^+ + e^- \rightarrow MOH$<br>*3.* $MOH + H^+ + e^- \rightleftharpoons M + H_2O$ |
| *II* | *1.* $O_2 + 2M \rightleftharpoons 2MO$<br>*2.* $MO + H_2O \rightleftharpoons MO - H - OH$<br>*3.* $MO - H - OH + e^- \rightarrow MO - H - OH^-$<br>*4.* $MO - H - OH^- + H^+ \rightleftharpoons MOH + H_2O$<br>*5.* $MOH + H^+ + e^- \rightleftharpoons M + H_2O$ |
| *III* | *1.* $O_2 + 2M \rightleftharpoons 2MO$<br>*2.* $MO + e^- \rightarrow MO^-$<br>*3.* $MO^- + H^+ \rightleftharpoons MOH$<br>*4.* $MOH + H^+ + e^- \rightleftharpoons M + H_2O$ |

Toate mecanismele, avînd diferite etape determinante de viteză (*I.2*; *II.3* şi respectiv *III.2*) sînt în acord cu faptele experimentale.

Pentru a decide care este mecanismul real, sînt necesare noi criterii de apreciere, printre care se poate menţiona variaţia supratensiunii cu $pH$-ul. Se poate arăta că $\partial\eta/\partial p\text{H}$ valorează $RT/3\mathcal{F}$ la mecanismul *I* şi $-RT/3\mathcal{F}$ pentru celelalte două. Apoi, la mecanismul I variaţia supratensiunii în funcţie de $pH$ are un semn (sau sens) în mediu acid şi schimbă de sens atunci cînd se trece în mediu alcalin ceea ce nu se constată la celelte două. Aplicarea acestor critetii suplimentare pledează în favoarea mecanismului *I*.

### 6.3.2 REACŢII DE ELECTROD AVÎND VALORI FOARTE MICI PENTRU $i_0$

Valoarea foarte scăzută a densităţii de curent de schimb a reacţiei de reducere a oxigenului (v. tab. 6.9), ridică o serie de probleme legate de puritatea soluţiilor în care se fac determinările parametrilor cinetici. În general, ordinul de mărime al concentraţiei de impurităţi dintr-o soluţie purificată în mod obişnuit este de $10^{-6}$ moli/l. La aceste concentraţii mici, curentul corespunzător reducerii sau oxi-

*Tabelul 6.9*

**Densitatea curentului de schimb a reacţiei de reducere a oxigenului pe unele metale nobile, în soluţie de HClO**

| Metal sau aliaj | $i_0$(A/cm²) |
|---|---|
| Pt | $10^{-9}$ |
| Pt + Rh (40%at.) | $10^{-9}$ |
| Rh | $6 \cdot 10^{-9}$ |
| Ir | $10^{-11}$ |

dării impurităţilor este probabil controlat de transportul (difuzia) la interfaţă. Considerînd $c = 10^{-6}$ moli/l $= 10^{-9}$ moli/cm³, $D = 10^{-5}$ cm²/s, $\mathcal{F} = 10^5$ coul/mol, $\delta = 10^{-2}$ cm şi $z = 4$, se calculează că densitatea de curent limită $i_l$ datorită impurităţilor este:

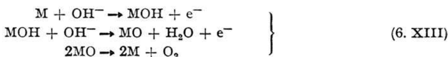
$$i_l = \frac{Dz\mathcal{F}c}{\delta} \approx 4 \cdot 10^{-7}\ \text{A/cm}^2.$$

Comparînd această valoare cu densităţile de curent înscrise în tabelul 6.9, rezultă că acestea din urmă sînt de $10^2$ — $10^3$ ori mai mici decît densitatea de curent ce se datorează oxidării sau reducerii impurităţilor. Pentru a reduce densitatea de curent a impurităţilor sub valoarea de $10^{-10}$ A/cm², în aceleaşi condiţii de echilibru, concentraţia impurităţilor trebuie să se micşoreze sub $10^{-10}$ moli/l. Această valoare extrem de mică provine de pe urma faptului că reducerea oxigenului se caracterizează prin densităţi de curent de schimb, $i_0$, foarte mici şi din dorinţa de a lucra în condiţii apropiate de echilibru, unde evident $i \approx i_0$; asemenea nivele de ultrapuritate nu sînt de conceput cu ajutorul metodelor convenţionale şi trebuie să se recurgă la metode speciale.

Una din acele mai bune metode (numită a preelectrolizei) constă în depunerea impurităţilor pe un electrod (numit de baleiaj sau de curăţire) în cursul unei preelectrolize. După un timp corespunzător, electrodul de baleiaj se îndepărtează şi în soluţie se introduce electrodul ce urmează să fie studiat.

### 6.3.3 DEGAJAREA OXIGENULUI

Degajarea electrochimică a oxigenului reclamă cel puţin 3 etape pentru o formulare cinetică satisfăcătoare. În soluţie alcalină, în care sursa de oxigen o constituie ionii $OH^-$, s-au propus secvenţele:



$$\left.\begin{array}{c} M + OH^- \rightarrow MOH + e^- \\ MOH + OH^- \rightarrow MO + H_2O + e^- \\ 2MO \rightarrow 2M + O_2 \end{array}\right\} \qquad (6.\ \text{XIII})$$

sau



$$\left.\begin{array}{c} M + OH^- \rightarrow MOH + e^- \\ 2MOH \rightarrow MO + M + H_2O \\ 2MO \rightarrow 2M + O_2 \end{array}\right\} \qquad (6.\ \text{XIV})$$

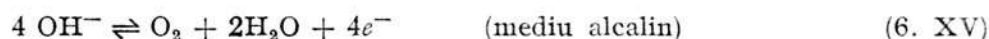
Se pot imagina şi alte secvenţe, care conţin specii hidroperoxidice ($HO_2$) ş.a.

Speciile MO şi MOH pot constitui, în funcţie de natura electrodului, intermediari realmente adsorbiţi sau straturi de oxizi superficial formaţi, electrochimic, avînd grosimi de cîteva straturi monomoleculare. În ultimul caz oxizii corespunzători unor stări de valenţă superioară a metalului se dezvoltă prin transformarea atomilor de metal în ionii angajaţi în reţea de oxid. În primul caz speciile adsorbite se pot dezvolta numai pînă la com-

pletarea unui strat sau a două straturi monomoleculare așa cum se întîmplă, de exemplu, pe electrodul de platină.

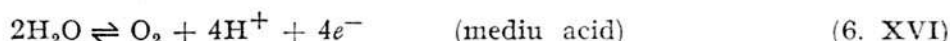
Reversibilitatea formării oxizilor intermediari la multe metale nobile este mult mai puțin pronunțată decît a intermediarilor de hidrogen atomic, adsorbiți catodic.

Potențialul reversibil de oxigen (1,23 V/*EHN*) este mai greu de atins decît cel reversibil de hidrogen, dar în soluții pure, valcarea teoretică se poate atinge pe platină activată. În general, interpretarea potențialelor staționare de oxigen pe metalele nobile trebuie făcută cu prudență, deoarece adesecori ele se stabilesc prin reacțiile redox care implică oxizii metalului formați superficial, ducînd la potențiale mixte și nu la potențialul de echilibru corespunzător reacțiilor:



$$4\ OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e^- \quad \text{(mediu alcalin)} \qquad (6.\ XV)$$

sau



$$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \text{(mediu acid)} \qquad (6.\ XVI)$$

Potențialul celei din urmă reacții depinde logaritmic de presiunea oxigenului ($p_{O_2}^{1/4}$), ceea ce oferă un important criteriu termodinamic pentru aprecierea reversibilității.

## 6.4. COROZIUNEA ȘI PASIVAREA METALELOR

### 6.4.1 INTRODUCERE

Pentru majoritatea metalelor aflate în condiții atmosferice, starea metalică este termodinamic nestabilă. Tendința metalelor de a trece în stare ionică (coroziune) diferă mult de la un metal la altul și se poate caracteriza energetic prin variația de entalpie liberă, $\Delta G$, ce însoțește procesul.

În condiții atmosferice, deci în prezența simultană a oxigenului și a umidității, la $pH = 7$, numai Au, Pt, Ir și Pd sînt termodinamic stabile; de aceea ele se pot găsi și în stare nativă în scoarța terestră. Ele se numesc metale nobile și pentru procesul de ionizare sau de dizolvare au $\Delta G > 0$. Există metale care au entalpia liberă a reacției de ionizare pozitivă, $\Delta G > 0$, numai în absența oxigenului și în condițiile de descărcare a ionilor $H^+$. Acestea sînt metale seminobile (Cu, Hg, Ag) și se găsesc în natură atît nativ cît și combinate. În sfîrșit, majoritatea metalelor se caracterizează prin valori negative ale entalpiei libere de oxidare; acestea sînt metalele bazice, care în natură se găsesc numai în stare combinată.

Dar stabilitatea termodinamică sau locul elementului metalic în seria tensiunilor, care derivă tot din date termodinamice, constituie criterii destul de aproximative pentru caracterizarea rezistenței la coroziune, deoarece viteza reală a coroziunii nu este univoc determinată de variația de entalpie liberă ce o însoțește. Astfel, conducîndu-ne după valoarea potențialelor normale standard $\varepsilon^\circ_{M^{z+}/M}$, Al ar trebui să fie mai reactiv decît Zn, iar Cr mai reactiv decît Fe. Practic, în condiții atmosferice, se constată

contrariul: Al și Cr sînt mai stabile decît Zn și respectiv Fe. De asemenea, Mg e mai stabil în baze decît Al sau Zn deși e mai reactiv decît ultimele două; Al și Cr manifestă o stabilitate mai mare în $HNO_3$ decît Cu, metal seminobil. Prin urmare, așa cum știm, termodinamica furnizează doar date despre posibilitatea de desfășurare a procesului de coroziune, $\Delta G$ reprezentînd variația unei funcții de stare ($G$) și nu și obstacolele întîlnite în drumul reacției și implicit viteza reacției.

După mecanismul de desfășurare se pot distinge două tipuri de coroziuni: chimică și electrochimică. Cea dintîi ascultă de legile cineticii chimice, care guvernează reacțiile chimice eterogene și nu este asociată cu generare de curent electric. Coroziunea electrochimică ascultă de legi ale cineticii electrochimice și are loc cu paralelă generare de curent electric.

După condiții coroziunea poate avea loc în gaze, în neelectroliți, în electroliți, în soluri etc. sau, considerînd întinderea distrugerii, coroziunea poate fi generală, pe suprafață sau locală. În cele ce urmează ne vom referi numai la coroziunea electrochimică.

În coroziunea electrochimică, metalul reacționează cu electrolitul cu care se găsește în contact, formînd ioni solvatați sau complecși. Acești produși de reacție pot fi ușor sau greu solubili; în acest din urmă caz ei precipită sub formă de corp de fund sau se depun pe suprafața metalului.

Viteza de coroziune se poate exprima fie prin raportarea pierderii de masă la unitatea de suprafață și timp ($g/cm^2s$, $mg/dm^2min$, $g/m^2h$), fie prin densitatea curentului de coroziune; ($A/cm^2$); această din urmă unitate se întîlnește numai în cazul coroziunii electrochimice. Dacă se consideră corodarea după direcția perpendiculară pe suprafață, ca unitate se folosește lungimea/timp (mm/h sau mm/an...); astfel se exprimă viteza de uzură.

Viteza de coroziune variază între limite foarte largi: de exemplu viteza de dizolvare a unui metal nenobil, activ, într-un acid tare, este caracterizată prin densități de curent de ordinul 1 $A/cm^2$, ceea ce este apreciabil, pe cînd la atacul unui metal nobil viteza de coroziune este de ordinul $\mu A/cm^2$ sau chiar al $m\mu A/cm^2$. Uneori produsul de reacție în procesul de coroziune este un oxid compact, lipsit de porozitate și aderent, care acoperă și izolează metalul de mediul coroziv; are loc pasivarea metalului și coroziunea continuă cu o viteză disparentă (coroziune în stare pasivă).

*Tabelul 6.10*

**Viteza de coroziune a unei mase echivalente mijlocii de 40 g., exprimată în diverse unități**

| $i_{cor}$ | lung/timp (viteza de uzură) | masă/suprafață × timp |
|---|---|---|
| 1 $A/cm^2$ | 1,8 mm/h; 15,7 m/an | 24 $g/dm^2$ min; 14,4 $kg/m^2h$ |
| 1 $mA/cm^2$ | 1,8 μ/h; 15,7 mm/an | 24 $mg/dm^2$ min; 14,4 $g/m^2 \cdot h$ |
| 1 $\mu A/cm^2$ | 18 mμ/h; 15,7 μ/an | 2,4 $\gamma/dm^2$ min; 14,4 $mg/m^2 \cdot h$ |
| 0,01 $\mu A/cm^2$ | 0,18 mμ/h; 0,16 μ/an | 0,024 $\gamma/dm^2min$; 0,14 $mg/m^2 \cdot h$ |

În tabelul 6.10 figurează vitezele de coroziune pentru valoarea mijlocie a masei echivalente $\left(=\frac{M}{z}\right)$ de 40 grame și un volum echivalent $\left(=\frac{M}{zd}\right)$

de 5 cm$^3$, unde $M$ este masa atomică a metalului, $z$ valența lui, iar $d$ densitatea. Trebuie să se menționeze că o coroziune caracterizată prin densitate de curent $i_{cor} < 1$ µA/cm$^2$ este practic lipsită de importanță și foarte greu sesizabilă.

### 6.4.2 FENOMENOLOGIA

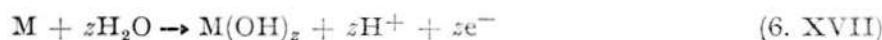
Deși cunoscut de multă vreme din practică, fenomenul de coroziune nu a primit o explicație cinetică decît tîrziu, deoarece bazele teoretice ale mecanismului s-au dezvoltat lent. Aceasta din cauză că într-o măsură mare procesul este specific metalului considerat și, pentru un metal dat, el depinde de $p$H, compoziția soluției, disponibilitatea sau accesul oxigenului etc., factori care determină și natura produșilor de coroziune (oxid, hidroxid sau o sare a metalului). Recunoașterea faptului că distrugerea metalelor prin coroziune de către faza lichidă este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului și simultan un proces de reducere catodică, este esențială pentru înțelegerea problemei și a fost tratată astfel pentru prima dată cantitativ de către W a g n e r  și  T r a u d .

Întrucît transferul de sarcină global dinspre metal sau către metal este exclus, procesul faradaic anodic asociat oxidării metalului trebuie compensat de un proces catodic, de polarizare, în care se consumă electronii generați în procesul anodic. De aceea, procesele anodic și catodic sînt cuplate și se vor desfășura cu aceeași viteză netă și la un potențial comun, numit potențial mixt. Mulți ani a persistat ideea falsă că suprafața metalului care se corodează este alcătuită din diverse regiuni sau zone cu potențiale relative pozitive și negative, unde au loc procesele anodice și catodice. De fapt acest lucru nu se poate întîmpla, deoarece metalul este o suprafață echipotențială; pot exista zone locale care constituie sedii ale proceselor anodice și catodice dar ele se desfășoară la același potențial. Reacția anodică se poate scrie:



$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (6.\ XVI)$$

sau



$$M + zH_2O \rightarrow M(OH)_z + zH^+ + ze^- \qquad (6.\ XVII)$$

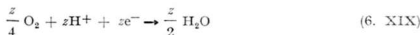
sau formarea unui oxid corespunzător, a cărui formulă depinde de metal și $p$H.

Reacția catodică constă în degajarea de $H_2$:



$$zH^+ + ze^- \rightarrow \frac{z}{2} H_2 \qquad (6.\ XVIII)$$

reducerea oxigenului



$$\frac{z}{4} O_2 + zH^+ + ze^- \rightarrow \frac{z}{2} H_2O \qquad (6.\ XIX)$$

sau reducerea unei alte substanțe depolarizante disponibile.

Reacţia (6.XVI) corespunde dizolvării multor metale bazice în acizi, unde (6.XVIII) este procesul catodic în absenţa unei cantităţi suficiente de aer pentru depolarizarea prin reacţia (6.XIX). Aceasta din urmă constituie procesul catodic predominant în prezenţa umidităţii şi a aerului.

Proprietăţile şi comportarea produsului de oxidare al metalului este de importanţă esenţială în ceea ce priveşte natura şi cinetica reacţiei de coroziune. Pentru reacţii de tipul (6.XVI) produsul de oxidare este ionul solubil $M^{z+}$, care o dată format, nu prezintă de obicei acţiuni protectoare; el rămîne în soluţie. În unele condiţii practice de coroziune, *p*H-ul nefiind mic, prin consumarea ionilor $H^+$ în reacţiile (6.XVIII) sau (6.XIX) se înregistrează o creştere de *p*H, soldată cu precipitarea unei sări greu solubile, oxid sau hidroxid al metalului. Adeseori sarea, oxidul sau hidroxidul sînt substanţe gelatinoase permeabile, care de asemenea nu oferă acţiune protectoare pentru metal. Uneori coroziunea este destul de lentă, graţie unui proces de depolarizare catodică rapid; produsul de oxidare al metalului pasivează metalul faţă de un atac anodic ulterior; aşa se întîmplă cu Fe, Al, Co, Ni ş.a. metale, introduse în $HNO_3$ conc. de asemenea, oţelurile inox au întotdeauna un strat de oxid pasiv pe suprafaţa lor. Viteza de dizolvare şi pasivarea depind în mare măsură de proprietăţile electronice ale metalului (de exemplu caracterul „*d*") şi de susceptibilitatea paramagnetică, care poate fi modificată după voie, prin crearea de aliaje cu elemente potrivite. În cazul fierului purificat prin topire zonală, conţinînd impurităţi aliate (de exemplu C sau $H_2$) cinetica etapei (6.XVI) în raport cu $i_0$ rămîne neschimbată, dar viteza de degajare a $H_2$ (etapa 6. XVIII) este mărită cu un ordin de mărime.

Natura filmului pasiv a preocupat pe cercetători şi a constituit obiect de discuţie mulţi ani. Se pare că în cazul Fe el este constituit dintr-un oxid mixt de $\gamma Fe_2O_3$ şi magnetită $Fe_3O_4$, iar grosimea lui iniţială de 1—10 nm.

Trebuie subliniat că pasivarea nu se limitează strict la dizolvarea anodică a metalelor sau la procesul de oxidare al metalelor; ea apare şi la oxidarea anodică a $H_2$ şi a unor substanţe organice (acid formic, formiat, hidrocarburi) pe electrod de Pt, unde „oxidul" sau o altă specie adsorbită pe electrod inhibă reacţiile de oxidare (fig. 6.26).

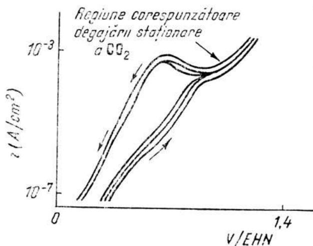



Fig. 6.26. Curent limită de pasivare la oxidarea formiatului în acid formic pur sau dizolvat în apă.

### 6.4.3 TEORIA COROZIUNII ELECTROCHIMICE

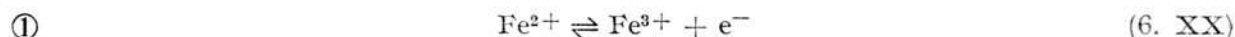
Conform unei teorii mai vechi a lui de la Rive coroziunea s-ar datora formării și funcționării unui număr mare de microelemente (micropile) pe suprafața metalului sau a aliajului, atunci cînd acestea iau contact cu un electrolit. Teoria este în măsură să explice coroziunea pe suprafețe neomogene, dar este necorespunzătoare în cazul suprafețelor electrochimic omogene, cînd formarea microelementelor nu se poate concepe. Apariția pilelor locale se explică prin prezența impurităților de metale mai nobile pe care le conține metalul considerat; de aceea coroziunea prin pilele locale constituie doar una din căile posibile ale fenomenului. În general, suprafața unui metal care se corodează poate fi asimilată cu un sistem de perechi micro- sau macrocorozive. Drept surse de eterogenitate electrochimică, pe lîngă impuritățile chimice (eterogenitate chimică) pot servi și unele dezordini structurale, deformații sau tensiuni interne ale rețelei metalului (eterogenitate fizică) sau eventuale diferențe de concentrații în electrolit etc. De aceea la definirea stabilității față de coroziune a unei piese metalice trebuie menționat și mediul electrolitic aflat în contact cu aceasta.

În ultima vreme s-a arătat posibilitatea termodinamică de dizolvare a metalelor și a aliajelor pure, fără participarea micropilelor. Or, bazîndune pe teoria micropilelor de coroziune, metalele și amalgamele deosebit de pure nu ar trebui să fie solubile nici chiar în mediu acid; ele sînt monofazice și au suprafața electrochimic omogenă. Totuși, așa cum demonstrează unele lucrări ale lui Frumkin, și amalgamele cele mai pure se solvă; procesul anodic (de dizolvare a metalului) se găsește cuplat cu unul catodic, de depolarizare (degajarea hidrogenului sau reducerea oxigenului molecular) pe o fază unică și la același potențial (mixt). Dizolvarea sau coroziunea metalelor pure, cu paralelă degajare de hidrogen, se poate considera ca un proces de schimb electrochimic, asemănător de exemplu schimbului dintre Fe și $Cu^{2+}$ din soluție apoasă, a cărui explicație nu trebuie complicată cu reprezentări despre pile locale. Mecanismul ar fi următorul: prin contactul nemijlocit al metalului cu soluția de electrolit o parte a ionilor din rețeaua metalică trece în soluție, la suprafața metalului formîndu-se un strat dublu în care metalul se încarcă negativ. Armătura dinspre soluție a stratului dublu constă în primul moment din ionii $M^{z+}$ trimiși de metal în soluție. Atunci cînd travaliul electric necesar pentru învingerea căderii de potențial de-a curmezișul stratul dublu este echilibrat de diferența dintre potențialele electrochimice ale ionilor $M^{z+}$ din soluție și a acelorași ioni în rețeaua metalului, dizolvarea metalului încetează. Dar, din cauza interacțiunii cinetice dintre soluție și pătura de ioni $M^{z+}_{aq}$ din stratul dublu, o parte a acestora se poate schimba cu alți cationi din soluție. Dacă potențialul lor de electrod este mai pozitiv decît al ionilor $M^{z+}$, ei se vor descărca. Descărcarea este însoțită inevitabil de o dizolvare a unei noi porțiuni de metal, pentru a se reface echilibrul în stratul dublu electric. În acest mod impuritățile au mai de grabă rolul de a facilita procesul catodic, de depolarizare, de exemplu prin micșorarea supratensiunii hidrogenului pe ele, decît cel de a forma pile locale.

### 6.4.3.1 Diagrame Pourbaix

Stabilitatea metalului şi a diverselor produse de oxidare ale acestuia sînt în general dependente de *p*H şi potenţial. Reprezentarea grafică a echilibrelor dintre metal, ion şi oxid, în diagrame potenţial-*p*H în condiţii izoterme, constituie aşa numitele diagrame P o u r b a i x. Ele furnizează date termodinamice preţioase asupra fenomenului de coroziune; completarea lor cu date cinetice oferă calea înţelegerii fenomenului şi sugerează căile ce trebuie alese pentru prevenirea lui.

În figura 6.27 se arată schematic diagrama P o u r b a i x a sistemului $Fe-H_2O$. Liniile reprezintă echilibrul între două specii chimice diferite, iar suprafeţele delimitate de linii indică domeniile de stabilitate termodinamică ale speciilor. Să considerăm de exemplu liniile orizontale notate cu **1** şi **2** cărora le corespund la 25 °C, următoarele echilibre:



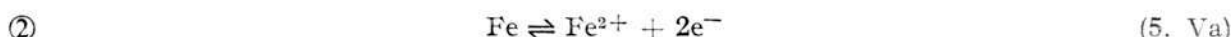
① $$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad (6.\ XX)$$

cu potenţialul:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 0{,}059\ \lg\ [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] \qquad (6.75)$$

$$\varepsilon = 0{,}77 + 0{,}059\ \lg\ [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$$

şi



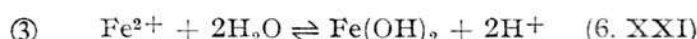
② $$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^- \qquad (5.\ Va)$$

cu potenţialul:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{2}\lg\ [Fe^{2+}] \qquad (6.76)$$

$$\varepsilon = -\ 0{,}44 + 0{,}029\ \lg\ [Fe^{2+}]$$

Ambele implică transfer de sarcină şi deci se desfăşoară la un potenţial bine definit, calculabil cu ecuaţia lui N e r n s t. Deoarece ionii $H^+$ nu participă la reacţii, acestea vor fi independente de *p*H, ceea ce explică orizontalitatea liniilor care le simbolizează. Să considerăm pe diagramă şi linia verticală *3*, căreia îi corespunde echilibrul:



③ $$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad (6.\ XXI)$$

El nu angajează nici un transfer de sarcină, şi deci nu se caracterizează printr-o valoare determinată a potenţialului. În locul concentraţiei (sau activităţii) ionice, intervine produsul de solubilitate al $Fe(OH)_2$:

$$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = P_{Fe(OH)_2} = 10^{-14{,}71}. \qquad (6.77)$$

Se ştie (v. secţ. 3.3.1.1) că

$$\lg[OH^-] = pH - 14,$$

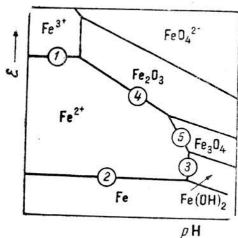



Fig. 6.27. Diagrama P o u r b a i x schematică a sistemului $Fe-H_2O$.

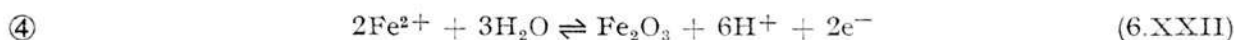
astfel că

$$\lg[Fe^{2+}] = 13{,}29 - 2\,pH, \tag{6.78}$$

care este dependent numai de $pH$. Echilibrul este deci reprezentat, în condiții standard normale, de verticala

$$pH = 13{,}29/2 = 6{,}65.$$

În sfîrșit, liniile oblice simbolizează echilibre în care sînt implicați simultan atît electroni cît și ioni hidrogen:

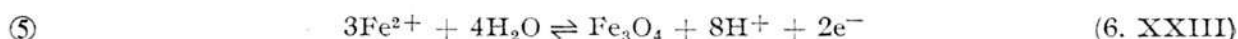


④ $$2Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \tag{6.XXII}$$

cu potențialul:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0}_{Fe^{2+}/Fe_2O_3} + 3\cdot 0{,}059\,\lg[H^+] - 0{,}059\,\lg[Fe^{2+}], \tag{6.79}$$

$$\varepsilon = 0{,}73 - 0{,}177\,pH - 0{,}059\,\lg[Fe^{2+}]$$



⑤ $$3Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \tag{6. XXIII}$$

cu potențialul corespunzător:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0}_{Fe^{2+}/Fe_3O_4} + 4\cdot 0{,}059\,\lg[H^+] - \frac{3}{2}\lg[Fe^{2+}], \tag{6.80}$$

$$\varepsilon = 0{,}98 - 0{,}236\,pH - 0{,}088\,\lg[Fe^{2+}].$$

Analiza diagramei P o u r b a i x permite stabilirea limitelor de existență a stărilor pasivă, de imunitate și de coroziune a metalului în chestiune. O formă simplificată, tot pentru fier, este redată în figura 6.28. Sub linia orizontală inferioară, fierul este termodinamic imun, în mediu acid sau neutru, traversarea dublului strat metal/electrolit de către ionii $Fe^{2+}$ fiind împiedicată de concentrația mare de electroni de la suprafața metalului. Deasupra acestei linii, există domeniul în care fierul se corodează. Dacă, însă în urma unei polarizări anodice sau în urma coroziunii naturale electrolitul sărăcește puternic în ioni $H^+$, $pH$-ul poate să crească la valori ce situează metalul în zona pasivă; fierul nu se dizolvă deloc la $pH$-uri cuprinse între 9 și 13, grație filmului de $Fe(OH)_2$ sau de $Fe_2O_3$ ce se formează pe suprafața lui. Depășind anumite valori ale $pH$-ului și ale potențialului, starea pasivă poate să dispară, oxidul dizolvîndu-se oxidativ sub formă de ferat.

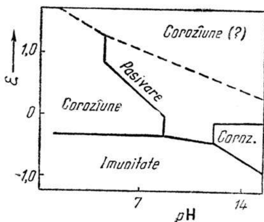


Fig. 6.28. Delimitarea domeniilor de stabilitate, coroziune și pasivare a fierului.

## 6.4.3.2 Potențiale mixte

S-a menționat că fenomenul de coroziune constă din două procese contrare, unul anodic și altul catodic, care se desfășoară simultan pe aceeași suprafață metalică.

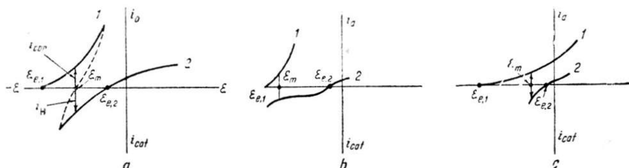



Fig. 6.29. Formarea potențialului mixt.

Alături de reacția de oxidare, (6.XVI), are loc și una din reacțiile de reducere: (6.XVIII) sau (6. XIX).

Fiind echipotențială, suprafața metalului este sediul celor două genuri de reacții la o valoare comună a potențialului, numit potențial mixt.

Formarea lui este ilustrată pe figura (6.29*a*). Prin compunerea curbelor de polarizare *1* și *2*, corespunzătoare oxidării unui metal activ (bazic) și respectiv descărcării hidrogenului, se obține curba rezultantă trasată punctat. Potențialul staționar, la care curentul caracteristic coroziunii (oxidării), $i_{cor}$, este echilibrat de curentul caracteristic descărcării (reducerii) hidrogenului, $i_H$, este tocmai potențialul mixt $\varepsilon_m$, definit pentru densitate de curent netă nulă $[i(\varepsilon_m) = 0]$. $\varepsilon_m$ se situează între potențialele de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ și $\varepsilon_{e,2}$, poziția sa relativă depinzînd de formele celor două curbe de polarizare parțiale *1* și *2* (v. fig. 6.29 *b* și *c*).

Potențialul mixt, ca și curbele de polarizare sînt puternic dependente de proprietățile suprafeței, în timp ce potențialele de echilibru sînt în principal independente de starea suprafeței, iar la sistemele redox chiar de natura metalului (inert). De aceea, potențialele mixte, ca și curbele de polarizare sînt adeseori greu reproductibile.

Potențialul mixt, la care se desfășoară simultan cele două procese este separat de potențialele de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ și $\varepsilon_{e,2}$ prin două supratensiuni, $\eta_1$ și respectiv $\eta_2$:

$$\eta_1 = \varepsilon_m - \varepsilon_{e,1} \quad \text{(anodică)} \tag{6.81}$$

$$\eta_2 = \varepsilon_m - \varepsilon_{e,2} \quad \text{(catodică)} \tag{6.82}$$

### 6.4.3.3 Coroziunea pe suprafețe omogene

Suprafețele chimic și fizic omogene constituie un caz limită foarte rar întîlnit în practică. Mult mai comune sînt suprafețele neomogene, a căror coroziune se explică ușor prin formarea pilelor locale.

Să considerăm o suprafață omogenă din punct de vedere fizic și chimic și să considerăm drept proces depolarizant (catodic) descărcarea ionilor $H^+$. Viteza de coroziune pe asemenea suprafețe e măsurată, în circuit deschis, de densitatea de curent $i_{cor}$, compensată de densitatea de curent a reacției de descărcare a hidrogenului, $i_H$. Însă coroziunea și deci formarea unui potențial mixt nu poate avea loc dacă metalul e mai puțin activ și are un

potențial $\varepsilon_{e,M}$ mai pozitiv decît $\varepsilon_{e,H}$. De aceea metalele avînd potențialele normale superioare lui 0 nu se pot dizolva nici în cei mai puternici acizi hidrogenați.

Influența $p$H-ului asupra poziției curbelor de polarizare și deci asupra coroziunii unui metal activ ($\varepsilon_{e,M} < 0$) cu paralelă degajare de hidrogen, se poate obține, calitativ, din figura 6.30. Se observă că, din cauza deplasării curbelor de polarizare a procesului $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, coroziunea este în general retrogradată atunci cînd $p$H-ul crește; formarea de hidrocomplecși poate, exalta coroziunea.

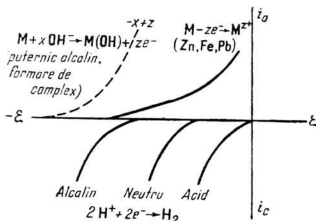


Fig. 6.30. Influența $p$H-ului asupra coroziunii.

În prezența unor oxidanți cum sînt $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$, $Fe^{3+}$, $HNO_3$, $O_2$ dizolvat etc. devine posibilă și coroziunea unor metale mai nobile, avînd $\varepsilon_{e,M} > 0$. Coroziunea metalelor cu reducerea paralelă a oxigenului, este reprezentată în figura 6.31; ea este transpozabilă oricărui sistem redox. Așa cum se remarcă din figură, o creștere a concentrației de oxidant mărește viteza coroziunii ($i''_{cor} > i'_{cor}$). De exemplu acidul $HNO_3$ dizolvă Cu și Ag nu datorită proprietăților sale acide ci grație valorii mari a potențialului redox. Nu trebuie neglijat nici efectul unor generatori de complecși ai ionului metalic eventual prezenți în electrolit. Prezența unor asemenea substanțe reduce mult concentrația de echilibru a ionilor $M^{z+}$ și în consecință va deplasa sensibil și curbele de polarizare corespunzătoare procesului de oxidare $M \rightarrow M^{z+}$.

Figura (6.30) și (6.32) ilustrează acest fapt în cazul hidroxocomplecșilor și respectiv al cianocomplecșilor în soluție puternic alcalină ($p$H $\approx$ 11). Pozițiile relative ale curbelor de polarizare deplasate depind de valorile constantelor de formare: Cu se va dizolva foarte încet în absența oxigenului ($i'_{cor}$); Au se dizolvă cu viteză apreciabilă ($i''_{cor}$) în prezența oxigenului, procesul servind la elaborarea industrială a metalului; la Ag, în ciuda potențialului său mai negativ decît al Au, prezența ionilor $CN^-$ inversează poziția relativă a curbelor de polarizare și metalul nu se solvă ($i'''_{cor} \approx 0$). Toate acestea din cauza constantelor de formare net diferite pentru cianocomplecșii de Au și Ag: cel dintîi e mult mai puțin disociat.

Efectul favorizant al formării de ioni complecși solubili asupra coroziunii se poate ilustra la dizolvarea aurului în apă regală: deși potențialul redox al acesteia e mai negativ decît potențialul redox al $HNO_3$ și în consecință apa

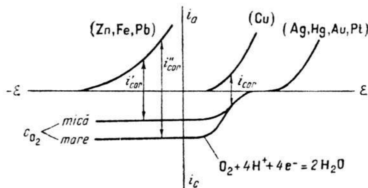
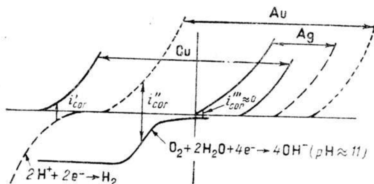
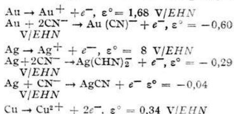


Fig. 6.31. Coroziunea metalelor cu paralela reducere a oxigenului.





Fig. 6.32. Coroziunea în prezența unor ioni generatori de complecși :

$Au \rightarrow Au^{+} + e^{-}$, $\varepsilon^\circ = 1{,}68$ V/*EHN*
$Au + 2CN^{-} \rightarrow Au(CN)^{-} + e^{-}$, $\varepsilon^\circ = -0{,}60$ V/*EHN*
$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$, $\varepsilon^\circ = 8$ V/*EHN*
$Ag + 2CN^{-} \rightarrow Ag(CHN)_2^{-} + e^{-}$, $\varepsilon^\circ = -0{,}29$ V/*EHN*
$Ag + CN^{-} \rightarrow AgCN + e^{-}$ $\varepsilon^\circ = -0{,}04$ V/*EHN*
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$, $\varepsilon^\circ = 0{,}34$ V/*EHN*

regală e un oxidant mai slab decît $HNO_3$, solubilizarea în amestecul $[3\ HCl + HNO_3]$ are loc grație formării clorocomplexului auric solubil $H[AuCl_4]$.

Viteza coroziunii metalelor mai este influențată, în cazul cînd ele sînt aliate, și de natura partenerilor din aliaj. De exemplu, curbele de polarizare la dizolvarea în mediu alcalin a amalgamelor de metale alcaline se găsesc deplasate spre valori mai pozitive în comparație cu curbele de polarizare a metalelor pure ; amalgamele se dizolvă foarte greu, pe cînd metalele pure, cu vehemență.

### 6.4.3.4 Coroziunea pe suprafețe chimic neomogene. Curenți locali

Impuritățile prezente pe suprafața metalului cauzează formarea unor pile, între ale căror poli se scurge un curent local, proporțional cu viteza de coroziune a metalului bazic și cea de degajare a hidrogenului, dacă depolarizarea se face prin ioni $H^+$. Fiecărei zone unde se formează pilele locale îi corespunde o diagramă de genul celei reprezentate în figura 6.2 *a*, *b* sau *c*.

Să considerăm de exemplu coroziunea unui metal activ cum ar fi zincul impurificat cu un metal mai nobil, cum ar fi cuprul, în mediu acid, însoțită de degajare de hidrogen.

Curenții locali de pe fața Zn se înmulțesc cu fracțiunea $q_1 (\approx 1)$, iar curenții locali de pe fața Cu cu fracțiunea $q_2 (\ll 1)$. Pentru 1 cm² de suprafață, prin fața Zn se scurge un curent total $i_1 q_1$ iar prin fața Cu un curent $i_2 q_2$. Curba curent-potențial $i_1(\varepsilon)$ de pe metalul bazic se compune aditiv din curenții parțiali corespunzători proceselor de electrod :


$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (6.\ XVI)$$


$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (6.\ XVIII\ a)$$

Pe suprafața metalului mai nobil (Cu), în domeniul potențialului mixt, $\varepsilon_m$, dizolvarea metalului nu este posibilă din cauza valorii pronunțat pozitive a lui $\varepsilon_{e,Cu}$ ; pe aceasta nu are loc decît degajarea hidrogenului.

Pe suprafața de metal bazic se formează potențialul mixt $\varepsilon_{m,1}$ (fig.6.33), iar pe suprafața de metal mai nobil, potențialul de echilibru $\varepsilon_{e,H_2}$. Dar,

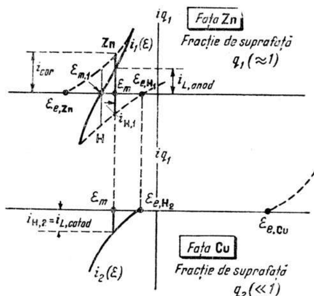



Fig. 6.33. Coroziunea pe suprafețe chimic neomogene. Curenți locali.

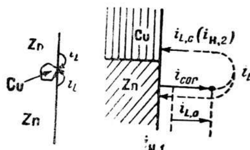



Fig. 6.34. Circulația curentului într-o pilă locală.

deoarece ambele metale se găsesc în contact, ele trebuie să preia același potențial, ceea ce se realizează atunci cînd prin fața Cu se scurge un curent local catodic $i_{L,catodic}$ compensat de un curent egal anodic $i_{L,anodic}$ de pe suprafața Zn, în absența vreunui curent exterior. Astfel se formează un potențial mixt final, $\varepsilon_m$, la care

$$i_{L,a} = |i_{L,c}| = i_L. \tag{6.83}$$

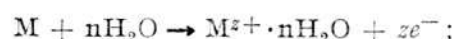
Curentul se scurge prin electrolit de la metalul mai activ Zn, spre cel mai nobil, Cu (fig. 6.34).

Teoria curenților locali (sau a pilelor locale) nu este o teorie independentă. Ea are nevoie de completări, apelînd la reprezentările curent-potențial, la noțiunea de potențial mixt ș.a.

Discuția formării pilelor locale (fig. 6.33 și 6.34) și a potențialelor mixte duce la concluzia că degajarea hidrogenului și deci formarea curenților locali nu are loc numai pe suprafața nobilă (Cu) ci adeseori și pe suprafața activă (Zn), care suferă coroziune. Pe care din acestea procesul e preponderent, constituie problemă de importanță secundară ; aceasta depinde de curbele curent local-potențial combinate cu fracțiunile de suprafață $q_1$ și $q_2$. În cazul discutat pe figura 6.33 curenții locali determinau o creștere a coroziunii de la $i_{cor}$ $(\varepsilon_{m,1})$ și $i_{cor}$ $(\varepsilon_m)$. În acest mod se elucidează faptul constatat că viteza de dizolvare se micșorează atunci cînd crește gradul de puritate al zincului. Dar și cel mai pur zinc manifestă o viteză de dizolvare destul de importantă în acizi, ceea ce nu se poate explica decît pe baza formării potențialului mixt, fără a face apel la pilele locale.

Mecanismul de funcționare al pilelor locale (de coroziune) se poate ilustra cu ajutorul figurii 6.35. Procesul de dizolvare electrochimică a metalului se poate descompune în următoarele trei etape :

— *un proces anodic,* constînd din trecerea ionilor metalului care se corodează în soluție, solvatarea lor și concomitenta liberare de electroni



$$M + nH_2O \rightarrow M^{z+} \cdot nH_2O + ze^- ;$$

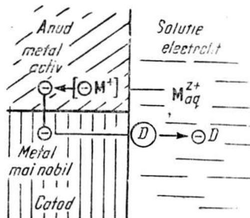



Fig. 6.35. Funcționarea unei pile locale.

— *un proces ohmic,* constînd din migrarea electronilor liberați pe metal din zona anodică spre cea catodică și a ionilor $M_{aq}^{z+}$ în electrolit și

— *un proces catodic,* în care electronii liberați sînt asimilați de către depolarizantul *D*, existent în soluție.

Depolarizanții din procesul de coroziune se pot grupa în două mari clase: ionii $H^+$, ioni metalici de valență superioară ($Fe^{3+}$, $Ce^{4+}$ etc.) și unii anioni capabili să accepte electroni fără a intra în reacție pentru a da combinații chimice cu metalele, (*1*). Oxigenul și combinațiile capabile să elibereze oxigen molecular, precum și halogenii (*2*).

Substanțele din prima clasă pot funcționa exclusiv ca depolarizanți electrochimici, pe cînd cele din a doua categorie pot fi depolarizanți electrochimici, dar pot reacționa și chimic cu metalul, formînd oxizi sau halogenuri, care pot influența considerabil mecanismul coroziunii.

### 6.4.4 PASIVAREA METALELOR

La unele metale trecerea în stare ionică, din rețea în soluție poate stagna, atunci cînd ele se găsesc în contact cu un electrolit puternic oxidant sau la o anumită valoare a polarizării. Fenomenul este pus în legătură cu pasivarea metalului, în urma acoperirii suprafeței acestuia cu un strat de oxid, sare sau oxigen chemisorbit, aderent și compact (lipsit de pori), care izolează metalul de mediul coroziv. În aceste condiții viteza de coroziune scade la valori foarte mici, disparente.

Primele observații s-au făcut asupra pasivării fierului (H i s i n g e r, B e r z e l i u s, S c h ö n b e i n); demonstrarea ei este simplă și constă în scufundarea unei piese de fier în soluție concentrată de $HNO_3$; în aceasta metalul se păstrează săptămîni întregi cu suprafața lucioasă, ca un metal nobil. Spre deosebire de soluția concentrată, soluția diluată de $HNO_3$ atacă vehement fierul. Informații detailate despre fenomenul de pasivare se pot obține cu ajutorul tehnicii potențiostatice de trasare a curbelor curent-potențial. O dată cu mărirea potențialului anodic, curentul înregistrează o creștere (fig. 6.36), trece printr-un maxim (stare activă), după care se constată o scădere bruscă a intensității (pasivare), care se menține la o valoare minimă (stare pasivă) pînă cînd apare un nou pro-

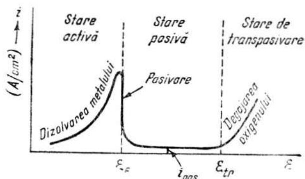



Fig. 6.36. Pasivarea unui metal prin polarizare anodică.

ces de electrod, care se asociază cu o nouă creștere a curentului. Acest nou proces este în general o ulterioară oxidare a filmului de oxid depus superficial sau așa numitul proces de transpasivare (degajarea oxigenului sau în general descompunerea soluției pe stratul de oxid pasiv format pe metal). Potențialul corespunzător pasivării se mai numește și potențial F l a d e, după numele celui care l-a observat cel dintîi, în 1911. Scăderea bruscă a densității de curent la potențialul F l a d e a fost propusă drept definiție fenomenologică a pasivării. Trebuie însă menționat faptul că scăderea bruscă de curent nu coincide exclusiv cu formarea stratului pasiv; uneori ea poate să corespundă la o altă transformare chimică.

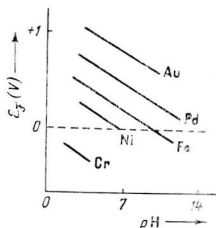


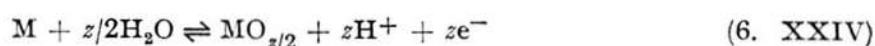
Fig. 6.37. Variația potențialului F l a d e cu $p$H-ul.

Caracteristicile stării pasive sînt: potențialul F l a d e, densitatea curentului de coroziune în stare pasivă $i_{pas} \approx 0$, conductibilitatea ionică sau electronică a stratului pasiv și grosimea stratului.

Potențialul F l a d e depinde de natura metalului și de $p$H, la același metal. Dependența lui de $p$H este liniară și se exprimă, la 25°C, prin ecuația:

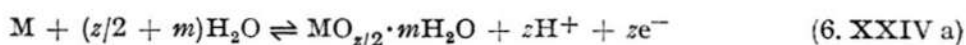
$$\varepsilon_F = \varepsilon^{\circ\prime} - 0{,}059\, pH, \qquad (6.84)$$

unde $\varepsilon^{\circ\prime}$ este uneori potențialul normal standard de oxid. La fier: $\varepsilon^{\circ\prime} = 0{,}58$. Din figura 6.37 se observă că ridicarea $p$H-ului negativează potențialul F l a d e. Cea mai adecvată presupunere despre natura potențialului F l a d e este considerarea lui ca un potențial de electrod de oxid, la care se petrec următoarele reacții:



$$M + z/2H_2O \rightleftharpoons MO_{z/2} + zH^+ + ze^- \qquad (6.\ XXIV)$$

sau respectiv:



$$M + (z/2 + m)H_2O \rightleftharpoons MO_{z/2}\cdot mH_2O + zH^+ + ze^- \qquad (6.\ XXIV\ a)$$

Din aceste procese se poate deduce dependența formării stratului de oxid de $p$H, conform relației.

În tabelul 6.11 figurează potențialele normale $\varepsilon^\circ$ ale unor electrozi de oxid, calculate din $\Delta G$ a reacției de formare a oxidului:

*Tabelul 6.11*

**Potențiale normale standard ε°(V) ale unor electrozi de oxid calculate din date termodinamice.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Au/Au_2O_3$ | +1,45 | $Na/Na_2O$ | −0,74 |
| $Ag/Ag_2O$ | +1,18 | $Ta/Ta_2O_5$ | −0,81 |
| $Pt/Pt(OH)_2$ | +0,98 | $Si/SiO_2$ | −0,86 |
| $Hg/HgO$ | +0,926 | $Ge/GeO$ | −1,12 |
| $Bi/Bi_2O_3$ | +0,38 | $Al/Al_2O_3$ | −1,35 |
| $Sb/Sb_2O_3$ | +0,15 | $Zr/ZrO_2$ | −1,43 |
| $Ni/NiO$ | +0,08 | $Mg/MgO$ | −1,77 |
| $Zn/ZnO$ | −0,42 | $Ca/CaO$ | −1,90 |

Unele din valorile termice care au servit la calcul sînt destul de imprecise, ceea ce evident se reflectă şi în valorile lui $\varepsilon^\circ$. O parte din electrozi, graţie reproductibilităţii potenţialului şi a dependenţei acestuia de activitatea ionilor de hidrogen se utilizează la determinarea $p$H-ului ($Sb_2O_3$-Sb, $Bi_2O_3$-Bi). Trebuie menţionat că nu toţi electrozii din tabel sînt practic realizabili. Condiţia de bază pentru acestea este ca viteza de dizolvare a oxidului în electrolit să fie practic nulă (neglijabilă). Viteza de dizolvare e practic nulă ($i_{cor} \approx 0$) atunci cînd oxidul sau oxihidratul greu solubil (de exemplu HgO) se găseşte în contact cu un electrolit (cum ar fi NaOH) care este saturat cu oxidul sau oxihidratul respectiv. La cealaltă extremă se găsesc oxizii metalelor alcaline, foarte solubili şi care nu permit realizarea unor electrozi de oxid.

Uneori, chiar şi în cazul electroliţilor nesaturaţi în oxid, dizolvarea metalului poate fi atît de mult încetinită încît $i_{cor}$ să tindă spre zero. Acest caz se întîlneşte la pasivarea în soluţii acide în care deşi oxidul nu se găseşte în echilibru cu electrolitul, dependenţa de $p$H a potenţialului $\varepsilon_F$ se exprimă tot prin relaţia (6.84).

### 6.4.4.1 Formarea stratului protector

Formarea anodică a stratului de oxid sau oxihidrat se observă şi în soluţii puternice acide, în care, chiar la densităţi mari de curent, ionii $H^+$ migrînd spre catod, se împuţinează considerabil în preajma anodului, astfel că precipitarea hidroxidului sau oxihidratului devine posibilă.

Dezvoltarea şi proprietăţile stratului protector depind în principal de conductibilitatea electrică şi de mecanismul de conducţie; stratul poate fi neelectroconductor *a*, predominant conductor ionic *b*, sau predominant conductor electronic *c*.

*a)* Dacă stratul iniţial format nu este electroconductor, la o densitate de curent aparentă constantă se înregistrează o creştere a densităţii de curent reale pe părţile încă libere ale suprafeţei metalice. Astfel, în porii stratului apare o polarizare puternică ce poate determina o nouă reacţie de electrod (de exemplu trecerea ionilor $M^{z+}$ într-o treaptă de oxidare superioară). Dar este posibilă şi formarea unui strat superficial de altă natură decît cel primar şi care va avea şi proprietăţi diferite.

Încetul cu încetul stratul protector se completează, iar potenţialul de electrod creşte pînă la valoarea disruptivă. O depolarizare printr-o degajare anodică de $O_2$, după reacţia:



$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \qquad (6.\ XV)$$

nu are loc în acest caz nici chiar la supratensiuni de ordinul a 100 V, deoarece ea este posibilă numai cînd electronii pot fi transportaţi prin stratul compact. Asemenea straturi formează: Al, Ti şi Ta. Electrozii pasivi de Al, Ti şi Ta transportă curentul numai în sens anodic şi de aceea se utilizează ca redresori de curent alternativ. O asemenea protecţie mai exercită şi unele săruri ca $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ ş.a.

Avînd în vedere că porii stratului sînt saturaţi cu electrolit, rezistenţa electrică a stratului va fi proporţională cu rezistenţa electrolitului.

Să urmărim curbele potențial-timp, obținute la studiul galvanostatic al formării straturilor neconductoare (fig. 6.38). Densitatea de curent aparentă $i_a$ și cea reală $i_r$ din porii stratului superficial, pasiv, sînt legate prin relația:

$$i_a = i_r(1 - \theta), \tag{6.85}$$

unde $\theta$ este gradul de acoperire al suprafeței electrodului. Variația în timp a lui $\theta$ este dată de diferența dintre vitezele de formare și dizolvare a stratului pasiv.

Conform legii lui Faraday, viteza de formare a stratului superficial pasiv este:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{formare} = k\, i_a, \tag{6.86}$$

unde $k$ este gradul de acoperire realizat de unitatea de cantitate de electricitate.

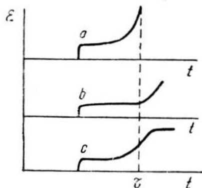



Fig. 6.38. Curbele potențial-timp, obținute la studiul galvanostatic al formării unor straturi neconductoare.

Viteza de dizolvare a stratului pasiv se poate considera constantă în condiții de convecție definite și se poate caracteriza prin densitatea de curent de coroziune $i_{cor}$:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{dizolvare} = k i_{cor}. \tag{6.87}$$

Pentru variația în timp a gradului de acoperire $\theta$ rezultă deci:

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{formare} - \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{dizolvare} = k(i_a - i_{cor}). \tag{6.88}$$

Cum în determinările galvanostatice $i_a$ este constant, integrarea ecuației duce la:

$$\theta = k(i_a - i_{cor})t. \tag{6.89}$$

Timpul necesar acoperirii complete a electrodului ($\theta = 1$) este:

$$\tau = \frac{1}{k(i_a - i_{cor})}. \tag{6.90}$$

Pentru exprimarea densității reale în pori se combină ecuațiile (6.85) și (6.89) și (6.90)

$$i_r = \frac{i_a}{1 - \theta} = \frac{i_a}{k(i_a - i_{cor})(\tau - t)} = \frac{k'}{(\tau - t)}. \tag{6.91}$$

Într-o reprezentare $i_r$-$t$, ecuația (6.91) este o hiperbolă. Dacă se consideră curba curent/potențial pentru polarizarea de difuzie cuasiliniară, la dizolvarea anodică în pori, urmează că și variația potențialului de electrod $\varepsilon$ în funcție de timp este tot o hiperbolă (fig. 6.38 *a*)

$$\varepsilon = \frac{k''}{\tau - t}. \tag{6.92}$$

*b)* Formarea straturilor cu conductibilitatea ionică decurge în mod asemănător cu a straturilor neconductoare, cu deosebirea că rezistența primelor este de obicei considerabil mai mare decît a electrolitului din pori. Conductibilitatea acestor straturi se datorează migrării ionilor (cationi și anioni) care alcătuiesc stratul. Există o cădere de potențial electrochimic datorată ionilor. Din cauza intensității cîmpului intern al stratului ($10^6 - 10^7$ V/cm), în migrația ionilor este decisivă componenta electrică. Întrucît însă mișcarea ionilor în rețea necesită o energie de activare, curentul ionic din interiorul stratului nu este mai mare decît rezultă din legea lui Ohm.

Dependența de timp a grosimii $l$ a stratului pasiv, avînd conductibilitate ionică, urmează o lege analogă cu ecuația (6.88)

$$\frac{dl}{dt} = k(i_a - i_{cor}). \tag{6.93}$$

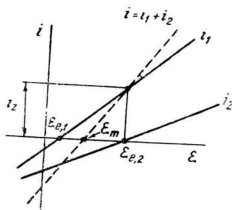



Fig. 6.39. Formarea oxidului protector avînd conductibilitate electronică.

În condițiile galvanostatice $i_a = const$; urmează că prin integrare între limitele $\tau(\theta = 1)$ și $t$.

$$l = k(i_a - i_{cor})(t - \tau). \tag{6.94}$$

Considerînd că rezistența specifică $\rho$ a stratului rămîne constantă și că polarizarea ohmică $\eta_r$ de-a curmezișul stratului este o funcție liniară de densitatea de curent ($\eta_r = \rho l i_a$), pentru curba potențial — timp, avem:

$$\varepsilon(t) - \varepsilon(\tau) = k\rho i_a(i_a - i_{cor})(t - \tau), \tag{6.95}$$

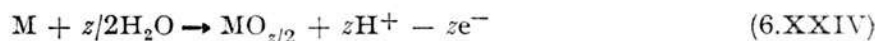
deci o dependență liniară a lui $\varepsilon$ în funcție de timp (fig. 6.38 *b*). Aceste curbe $\varepsilon/t$ se deosebesc considerabil de cele corespunzătoare peliculelor neconductoare (izolatoare). Dacă $i_{cor} \ll i_a$, $\eta_r$ crește cu patratul lui $i_a$.

*c*) conductibilitatea electronică, de $\sim 10^3$ mai mare decît cea ionică, este prezentă în special la oxizii de Fe, Ni, Co, Zn și metalele nobile. Potențialul G a l v a n i dintre metalul acoperit cu stratul de oxid și soluția de electrolit care conține sistemul redox, depinde de concentrație conform relației lui N e r n s t.

Formarea stratului de oxid dotat cu conductibilitate electronică se datorează unei reacții electrochimice dintre metal și ionii $OH^-$ sau moleculele de apă:



$$M + zOH^- \rightarrow MO_{z/2} + z/2H_2O + ze^- \qquad (6.XXV)$$



$$M + z/2H_2O \rightarrow MO_{z/2} + zH^+ - ze^- \qquad (6.XXIV)$$

Potențialul de echilibru ($\varepsilon_{e,2}$ fig. 6.39) al acestor reacții este de obicei cu cîteva sute de mV mai pozitiv decît potențialul de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ al procesului de ionizare directă a metalului:



$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (6.XVI)$$

În absența unui curent exterior, pe electrodul acoperit cu stratul de oxid se creează un potențial mixt $\varepsilon_m$, la care cele două reacții opuse se caracterizează prin curenți egali: pe de o parte trecerea ionilor metalici în soluție, pe de altă parte reducerea oxidului la metal. După cum rezultă din curbele $i$-$\varepsilon$ pentru cele două procese, oxidul se formează cu densitatea de curent $i_x$, la potențialul $\varepsilon_{e,2}$.

Creșterea polarizării se explică pe diverse căi și anume: este posibil ca la dizolvarea anodică a metalului activ, prin depășirea produsului de solubilitate al sării metalului (formată cu un anion al soluției sau prin hidroliză) să apară mai întîi un strat neconductor. Apoi curentul efectiv crește, o dată cu el și polarizarea, pînă se atinge potențialul $\varepsilon_{e,2}$, cînd începe formarea stratului avînd conductibilitate electronică, în timp ce stratul primar — neconductor — de obicei se solvă. Formarea succesivă a unor asemenea straturi se reflectă pe diagramele i — $\varepsilon$ prin forma în trepte a curbelor.

### 6.4.5 PREVENIREA COROZIUNII

## 6.4.5.1 Generalități

S-a văzut că o coroziune electrochimică spontană este condiționată de existența unui bun „aspirator" de electroni, aflat în contact electric cu metalul supus coroziunii și un mediu de solvatare propice pentru ionii metalului. Deoarece metalul este polarizat în sens pozitiv față de potențialul mixt, el se va dizolva anodic, iar „aspiratorul" de electroni, polari-

zat catodic față de același potențial, va consuma, în reacția de depolarizare, electronii eliberați în procesul anodic. Din considerarea acestor fapte rezultă că prevenirea coroziunii este posibilă pe diverse căi și anume. Acțiunea agresivă a mediului se poate anula fie îndepărtînd reactantul catodic depolarizator, fie otrăvind reacția de depolarizare, fie izolînd metalul de mediul ambiant, prin interpunerea unei bariere fizice astfel ca solvatarea ionilor metalici să fie puternic stînjenită sau chiar impiedicată. Această barieră se poate forma de la sine, de exemplu printr-un proces de pasivare sau poate fi realizată prin crearea intenționată a stratului de oxid protector sau aplicarea unui strat subțire de metal nereactiv (galvanizare), sticlă, vopsea, masă plastică sau alte materiale. Acolo unde interpunerea acestor bariere este impracticabilă, ne stau la dispoziție așa numiții inhibitori de coroziune, adăugați mediului coroziv și al căror efect protector se bazează pe crearea unui film superficial, fixat adsorbtiv pe suprafața metalului. În sfîrșit, coroziunea poate fi evitată prin realizarea unei bariere electronice, conferind metalului imunitate termodinamică (v.fig.6.27) și 6.28), mai rar prin înnobilare obținută la aliere cu anumite metale, mai des prin polarizare catodică ; în acest din urmă caz electronii „pompați" în metal de la catodul unei surse de curent continuu vor retrograda transferul ionic (de dizolvare) prin stratul dublu electric de la interfața metal-electrolit coroziv.

Folosirea primelor metode se bazează pe crearea artificială a unor obstacole cinetice în calea reacției de coroziune micșorînd densitatea curentului de coroziune iar a ultimelor pe imprimarea unei stabilități termodinamice prin modificarea potențialului de electrod. De aceea, în discuția ce urmează, metodele de prevenire a coroziunii se vor clasafica în cinetice și termodinamice.

### 6.4.5.2 Metode cinetice

Reacțiile catodice de polarizare (6. XVIII) și (6. XIX) pot fi otrăvite catalitic. Cea de reducere a hidrogenului, este inhibată de combinații ale elementelor din grupa a V-a, cum ar fi P, As sau Sb. Arsenul, sub formă de $As_2O_3$, în concentrație de circa 0,25 *M*, pare a fi cel mai activ, acționînd prohibitiv asupra etapei de combinare a atomilor de hidrogen în molecule $H_2$. Dar metoda nu este recomandabilă deoarece pe lîngă pericolul otrăvirii oamenilor există și cel al facilitării procesului de difuzie a atomilor de hidrogen în interstițiile rețelei metalice, unde pot să apară cavități cu hidrogen sub presiune mare. Otrăvirea reacției de reducere a oxigenului nu se practică de obicei, dîndu-se preferință folosirii unor reducători cum sînt sulfiții sau hidrazina, care consumă oxigenul dizolvat în mediul coroziv:



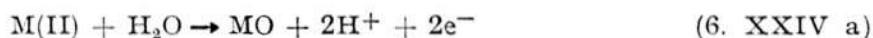
$$N_2H_4 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad (6.\ XXVI)$$



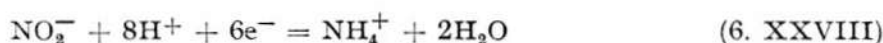
$$SO_3^{2-} + 1/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \qquad (6.\ XXVII)$$

Inhibitorii care formează filme protectoare pe suprafața metalului se pot clasifica în două categorii principale și anume: cei care promovează pasivarea prin reducerea densității curentului de coroziune la valori cores-

punzătoare densității de curent în condiții de pasivare și cei care generează un produs macroscopic de coroziune, aderent și impermeabil. Primei categorii îi aparțin anioni oxidanți cum sînt $NO_2^-$ și $CrO_4^{2-}$. Deoarece ei acționează prin crearea unui film de oxid pasiv, în primul rînd în acele zone ale suprafeței unde se formează cationii metalului, adică la anod, ei se mai numesc și inhibitori anodici. Potențialul este deplasat spre valori mai pozitive prin consumarea electronilor care iau naștere în urma pasivării metalului:



$$M(II) + H_2O \rightarrow MO + 2H^+ + 2e^- \qquad (6.\ XXIV\ a)$$



$$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- = NH_4^+ + 2H_2O \qquad (6.\ XXVIII)$$

Inhibitorii anodici devin periculoși dacă se utilizează în concentrații prea mici, deoarece în loc să prevină coroziunea, o exaltează, prin deplasarea potențialului spre valori nu îndeajuns de pozitive, pentru a se atinge zona pasivă (v. fig. 6.36).

Cea de a doua catogorie de inhibitori nu prezintă pericolul menționat la inhibitorii anodici; deoarece ei acționează în sensul acoperirii generale a suprafeței metalice și nu în cel al „dezactivării" centrelor anodice active, se mai numesc și inhibitori catodici. Ca exemple pot servi anionii $HCO_3^-$ și $PO_4^{3-}$; ionul $HCO_3$ generează un film de carbonat, care precipită în soluții alcaline. Ionul carbonat se formează în modul cunoscut:



$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (6.\ XXIX)$$

Ionul $PO_4^{3-}$ precipită un amestec de fosfați feros și feric pe suprafața oțelului (fosfatare); în straturi groase, el servește ca bază pentru vopsirea oțelului.

Se cunosc multe substanțe organice asemănătoare celor folosite în galvanizare, pentru a obține acoperiri lucioase care se fixează adsorbtiv pe suprafața metalelor, ferindu-le de coroziune. Ele conțin în moleculele lor fie N (amine aromatice), fie S (tiouree sau derivați ai acesteia), fie O (diverse aldehide). În tabelul 6.12 sînt dați cîțiva inhibitori organici, alături de care s-au menționat și unii anorganici.

*Tabelul 6.12*

**Inhibitori de adsorbție**

| Metalul | Electrolitul | Inhibitorul organic | Inhibitorul anorganic |
|---|---|---|---|
| Fe | $H_2SO_4$, *aq* | Amine, chinoline, alcaloizi, tiouree | $As_2O_3$ |
| | HCl, *aq* | amine, aldehidă formică | |
| Cu | $HNO_3$, *aq* | tiouree | $Cr_2O_7^{2-}$, $MnO_4^-$ |
| Al, Zn | NaOH | glucoză | $S^{2-}$, $SiO_3^{2-}$ |

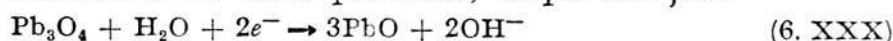
La baza fenomenului stă proprietatea de polarizabilitate a atomilor de azot, sulf și oxigen din moleculele compușilor menționați și interacțiunea acestor molecule (polare) cu stratul dublu electric de la suprafața metalului. Ca și xantații utilizați în flotație, tioureea și derivații ei se leagă puternic de atomii metalici superficiali. Dimpotrivă, compușii cu azot și

oxigen se adsorb în general mai slab şi deci sînt mai specifici în acţiunea lor, iar eficienţa acţiunii anticorozive depinde de dimensiunile moleculei.

Adeseori se recurge la acoperirea cu straturi de masă plastică, sticlă sau bitumen, avînd sau nu incorporată o substanţă de umplutură (asbest sau mică), grăsimi, vopsea sau metale inactive. Primele trei acţionează nu numai prin izolarea metalului de apă şi oxigen ci şi în virtutea unei rezistivităţi electrice foarte mari (circa $10^{10}\Omega\ cm^{-2}$); aceasta interpune o rezistenţă de ordinul a $10^6\Omega$ între centrele anodice şi catodice de pe suprafaţa metalului, care se găsesc practic izolate unele de altele, astfel că densitatea curentului de coroziune este neglijabilă.

Multe din grăsimile şi uleiurile folosite la combaterea coroziunii conţin şi inhibitori, care sînt compuşi organici grupe funcţionale polarizabile, cum ar fi $-COO^-$, $-HSO_3$ sau $-OH$. Cea mai comună pare să fie lanolina, care conţine colesterol ($C_{27}H_{45}OH$). În prezenţa moleculelor de apă se formează asocieri între grupele polare şi apă, radicalul hidrocarbonat, inofensiv, rămînînd de partea metalului. Pe lîngă această cale, grăsimile acţionează şi prin izolarea piesei metalice de oxigenul atmosferic şi introduc o rezistenţă electrică mare între eventualele centre anodice şi catodice.

Vopselele sînt foarte complexe, dar în principal şi ele interpun o rezistenţă electrică mare între anod şi catod. De obicei ele se aplică în mai multe straturi, cel exterior are la bază cauciuc sau masă plastică, iar cel interior oxid roşu de plumb ($Pb_3O_4$) pentru oţel sau cromat galben de zinc ($ZnCrO_4$) pentru oţel sau aluminiu. Deşi acţiunea $Pb_3O_4$ nu este pe deplin elucidată, reducerea la oxid plumbos, după reacţia:



$$Pb_3O_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3PbO + 2OH^- \qquad (6.\ XXX)$$

avînd un potenţial normal de $+0{,}12$ V, este suficientă pentru a conferi pasivitatea în punctele în care ar pătrunde apa.

Pentru protecţia prin acoperire cu metale se poate recurge la metale mai nobile sau mai bazice decît substratul. Acoperirea oţelului cu cupru, staniu sau nichel constituie exemplu de primul gen; stratul de metal depus trebuie să fie lipsit de defecte, pentru că altfel în loc să protejeze substratul, el va determina o viteză de coroziune mai mare decît în absenţa lui (v. fig. 6.40); pentru simplificarea figurii, ramura catodică a curbei de polarizare s-a trasat în acelaşi cadran cu ramurile anodice. Dacă substratul în absenţa vreunui strat protector se corodează la poten-

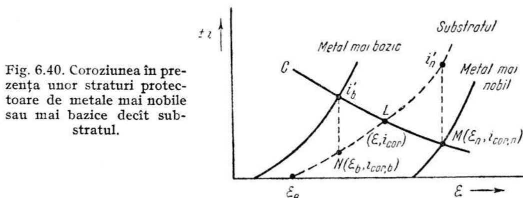



Fig. 6.40. Coroziunea în prezenţa unor straturi protectoare de metale mai nobile sau mai bazice decît substratul.

ţialul $\varepsilon$ cu o viteză proporţională cu $i_{cor}$ (punctul $L$), în prezenţa stratului protector compact de metal mai nobil, densitatea curentului de coroziune se micşorează la $i_{cor,n}$ (punctul $M$). Dacă însă stratul protector prezintă defecţiuni (porozitate, fisuri) viteza de coroziune a substratului creşte (la acelaşi potenţial $\varepsilon_n$) la valoarea $i'_n$, care poate depăşi în unele cazuri cu cîteva ordine de mărime pe aceea corespunzătoare lui $i_{cor}$.

Spre deosebire de acoperirile cu metale mai nobile decît substratul, acoperirile cu metale mai bazice nu sînt supuse unor restricţii atît de riguroase în privinţa continuităţii stratului protector; de această dată în prezenţa defecţiunilor, însuşi stratul protector este cel care se corodează, cu o viteză proporţională cu $i'_b$ (fig.6.40); cum însă potenţialul oricărei zone a substratului expuse coroziunii este tot $\varepsilon_b$, viteza de coroziune devine $i_{cor,b}(< i_{cor})$. Atunci cînd $\varepsilon_b < \varepsilon_0$, coroziunea substratului încetează; este un exemplu de protecţie catodică, despre care va fi vorba în secţiunea următoare.

Dacă substratul de protejat este oţelul, iar stratul protector de metal bazic este din aluminiu sau zinc, valoarea apreciabilă iniţială a curentului de coroziune $i'_b$ cauzează de obicei pasivarea oţelului, cu paralela obstruare a porilor cu $Al(OH)_3$ sau $Zn(OH)_2$, cînd atacul coroziv este practic inhibat.

Din analiza diagramelor P o u r b a i x sau considerarea potenţialului F l a d e, reiese că prevenirea coroziunii metalelor reactive (bazice) este posibilă şi pe calea polarizării lor anodice în zona de pasivare. Metoda se aplică la metalele sau aliajele care au densităţi mici ale curentului de coroziune în stare pasivă. Ca exemple se pot cita Ti ($i_{cor,pas} = 0{,}5$ mA/cm²) şi oţelurile aliate cu Ni şi Cr ($i_{cor,pas} \sim 2$ mA/cm²).

### 6.4.5.3 **Metode termodinamice**

Prevenirea coroziunii prin aliere se poate realiza pe mai multe căi. Una din ele constă în modificarea structurii metalului prin intermediul unei soluţii solide, astfel încît densitatea curentului de coroziune $i_{cor}$ să devină minimă (corespunzătoare unei stări pasive). Ca exemplu poate servi adaosul de crom la fier sau de nichel la cupru. O altă cale, de mai mică importanţă practică, se bazează pe ridicarea rezistenţei ohmice dintre zonele cu activitate anodică şi catodică de pe suprafaţa metalului, prin folosirea unor pulberi sinterizate cu un mare conţinut de izolator (de obicei un oxid adecvat). În sfîrşit, există posibilitatea „înnobilării'' metalului prin alierea cu un metal cu care formează un compus intermetalic. Înnobilarea se soldează cu micşorarea *FEM* a pilei locale de coroziune şi cu o creştere a energiei de legătură a atomilor în reţeaua metalică.

În tabelul 6.13 sînt date pentru comparare potenţialele standard ale metalelor, $\varepsilon_M^\circ$, şi ale unor combinaţii sau compuşi intermetalici, $\varepsilon_c^\circ$ obţinuţi cu acelaşi metal. Deşi potenţialul metalului este pozitivat în multe cazuri cu cîteva zecimi de volt, combinaţiile obţinute prezintă proprietăţi mecanice ($CuO$ şi $Ni_5P_2$) sau caracteristici superficiale (aliajele Cu-Au şi Cu-Pt) indezirabile.

**Potențialele standard ale unor metale $\varepsilon_M^0$ ale unor combinații și compuși intermetalici $\varepsilon_c^0$**

| Metalul | Combinația sau compusul intermetalic | $\varepsilon_M^0$(V) | $\varepsilon_c$(V) |
|---|---|---|---|
| Cu | CuO | +0,34 | +1,00 |
| Ni | $Ni_5P_2$ | −0,25 | +0,36 |
| Al | AlN | −1,33 | −0,44 |
| Cu | | +0,34 | |
| Au | $Cu_3Au$ | +1,43 | +0,74 |
| Cu | | +0,34 | |
| Pt | $Cu_3Pt$ | +1,20 | +0,50 |
| Zn | | −0,76 | |
| Sb | $Zn_3Sb$ | −0,31 | −0,22 |
| Fe | | −0,44 | |
| Si | $Fe_3Si_2$ | −0,45 | −0,32 |

Dacă stabilizarea atomilor metalici în rețea prin mărirea energiei de legătură nu reușește pe calea alierii, la același rezultat se poate ajunge recurgînd la protecția catodică, ceea ce revine la conectarea piesei la o sursă de electroni. Ionii metalici sînt alungați din soluție prin inversarea polarității stratului dublu de la interfața metal-electrolit, din cauza unui gradient de potențial opus. Referindu-ne la diagramele P o u r b a i x, fenomenul se explică prin coborîrea potențialului de electrod al metalului pînă la valori ce aduc metalul în stare de imunitate (v. fig. 6.28). Protecția catodică este realizabilă pe două căi: galvanică și cu ajutorul unei surse de curent continuu (fig. 6.41). Ea este larg utilizată în cazul structurilor supuse unui contact permanent cu umiditatea cum sînt stîlpii metalici, carena vapoarelor și conductele îngropate. Varianta galvanică, mai răspîndită deoarece este mai economică, se realizează prin legarea unei serii de anozi (metale bazice) de-a lungul piesei de protejat, la intervale date. În cazul pieselor de oțel, ca anozi pot servi zincul ($\varepsilon^\circ = -0{,}8$ V) sau magneziul ($\varepsilon^\circ = -2{,}3$ V).

În principiu, protecția catodică se poate aplica oricărui sistem metal-electrolit. Totuși, dacă metalul este deosebit de reactiv și reacția catodică foarte viguroasă, energia electrică ce trebuie pusă în joc este peste măsură de mare și metoda devine impractibilă. Apoi trebuie luate în considerare și următoarele două fenomene perturbatoare, a căror prezență este întîm-

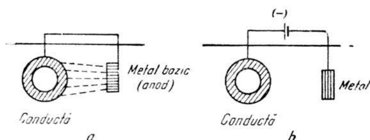



Fig. 6.41. Protecția catodică:
*a* — varianta galvanică și *b* — varianta care utilizează o sursă de curent continuu.

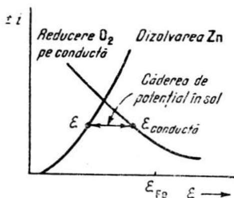



Fig. 6.42. Curbele de polarizare la protecția catodică (varianta galvanică).

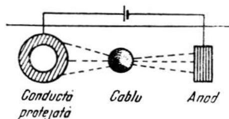



Fig. 6.43. Coroziunea prin curenți de scurgere.

plătoare. Cel dintîi este legat de formarea în cantitate excesivă a ionilor $OH^-$, produși de reducerea catodică a oxigenului pe conducta de oțel; ei pot distruge vopseaua sau bitumenul cu care este acoperită conducta, așternută pentru a reduce la minim curentul corespunzător căderii de potențial în sol dintre conductă și anodul care se sacrifică. Dacă o asemenea distrugere nu este evitată, curentul de reducere al oxigenului crește iar potențialul conductei nu se mai păstrează sub $\varepsilon_{Fe}$ și coroziunea este accelerată (fig. 6.42). Efectul nociv al ionilor $OH^-$ poate fi evitat dacă în pămîntul ce înconjoară conducta se încorporează o cantitate corespunzătoare de carbonat acid de calciu sau magneziu; prezența ionilor $OH^-$ favorizează formarea unui film protector de $CaCO_3$ sau $MgCO_3$.

Al doilea fenomen perturbator se constată în special la varianta care utilizează o sursă de curent continuu și se manifestă atunci cînd între conductă și anod se interpune o altă piesă (de exemplu cablu telefonic, conductă de apă etc.). Curentul din sol simbolizat prin liniile întrerupte, se poate scurge prin cablul interpus (fig.6.43) și provoca astfel coroziunea lui (zona hașurată). Efectul distructiv asupra unei piese interpuse nu poate fi minimizat decît printr-o cooperare între constructorii diverselor conducte și cabluri subterane, singura în măsură să stabilească natura anozilor și dispunerea lor.

## 6.5 PROCESE DE ELECTROD CU SUBSTANȚE ORGANICE

### 6.5.1 GENERALITĂȚI

Discuția asupra cineticii de electrod nu ar fi completă fără considerarea proceselor de electrod cu substanțe organice. Electrochimia substanțelor organice constituie un domeniu de cercetare relativ recent și revirimentul constatat în ultimele două decenii se explică în principal prin descoperirea posibilității de convertire a energiei chimice în energie electrică prin oxidarea unor combustibili organici (alcooli, hidrocarburi) în pilele de combustie.

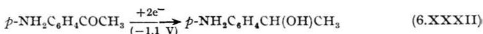
Ideea utilizării energiei electrice ca agent de oxidare își are originile în primele decade ale secolului trecut; R e i n h o l d și E r m a n sînt cei dintîi care electrolizează soluții apoase de alcool; L u d e r s d o r f f, în 1830, efectuează primul studiu detailat asupra oxidării alcoolilor pe diverși electrozi iar K o l b e, în 1849, obține etan prin oxidarea electrolitică a acetaților alcalini.

Caracterul pur empiric al oxidării (sau reducerii) electrolitice a substanțelor organice a început să fie eliminat pe măsură ce studiile aduceau noi și noi informații despre factorii care determină sau condiționează mecanismul reacției. Unul din cei mai importanți factori care intervin și a cărui importanță a fost apreciată numai în ultima vreme, îl constituie potențialul de electrod și controlarea acestuia. Controlarea potențialului nu a fost o problemă ușoară pînă la apariția potențiostatului, dezvoltat după 1942 de H i c k l i n g; potențiostatul a deschis calea spre electrosinteza organică modernă, larg dezvoltată astăzi, deși exploatarea multor sisteme rămîne încă în domeniul cunoștințelor empirice. Pe lîngă faptul că determină acoperirea electrozilor cu specii adsorbite conținînd hidrogen sau oxigen, potențialul este foarte important și în determinarea adsorbției reactanților organici înșiși. În cazul moleculelor polare potențialul sau cîmpul vor determina nu numai excesul superficial, ci și orientarea întregii molecule sau a grupării sale funcționale. De aceea, schimbarea potențialului poate provoca efecte specifice și stereospecifice. Astfel, de exemplu, la reducerea nitrobenzenului sînt posibile diverse căi, desfășurarea lor fiind determinată de potențialul de electrod:



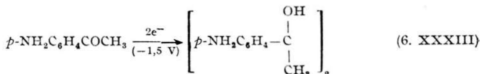
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{+2e^-} C_6H_5NO \xrightarrow{+2e^-} C_6H_5NHOH \xrightarrow{2e^-} C_6H_5NH_2 \qquad (6.\ XXXI)$$

sau: în reducerea *p*-aminoacetofenonei pe catod de Hg, poate rezulta hidrol sau pinacol, în funcție de potențial:



$$p\text{-}NH_2C_6H_4COCH_3 \xrightarrow[(-1{,}1\ V)]{+2e^-} p\text{-}NH_2C_6H_4CH(OH)CH_3 \qquad (6.XXXII)$$

sau



$$p\text{-}NH_2C_6H_4COCH_3 \xrightarrow[(-1{,}5\ V)]{2e^-} \left[ p\text{-}NH_2C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} \right]_2 \qquad (6.\ XXXIII)$$

Asemenea reacții sînt puternic influențate de caracteristicile de adsorbție electrochimică a reactanților, intermediarilor și chiar a produșilor de reacție. Adeseori reacțiile cu substanțe organice sînt foarte sensibile la natura și modul de preparare a suprafeței electrodului. Aceasta se explică în parte prin dependența mecanismului de reacție de caracteristicile de adsorbție ale hidrogenului și oxigenului pe electrod, și în parte de capacitatea adsorbtivă a electrodului pentru reactant și produs de reacție. Utilizarea de aliaje permite modificarea controlabilă a mersului reacției; de exemplu 12% Fe în Ni ameliorează randamentul reducerii nitrobenzenului în soluții alcoolice alcaline la 72%, față de 58% cît este pe electrod de nichel. Controlarea potențialului și folosirea de suprafețe electrocatalitice (v. secț. 5.5.8)

de diverse tipuri, oferă un cîmp vast pentru realizarea sau îmbunătățirea reacțiilor de electrosinteză cu substanțe organice. Aceste suprafețe constituie factori adiționali la cei care acționează în mod obișnuit în reacții omogene, cum sînt solventul, potențialul chimic al reactanților și temperatura.

Multe reduceri organice se pot efectua cu Zn sau amalgam de zinc, dizolvat în acid (reducere Clemmensen), în circuit deschis. Aceste reacții decurg după un mecanism amintind coroziunea; de fapt reducerea organică este reacția catodică conjugată cu reacția de dizolvare anodică a metalului. Condițiile sînt efectiv potențiostatice. Potențialele mixte care se formează vor fi determinate de cinetica ambelor procese: cel de reducere și de dizolvarea metalului. Tipul de metal bazic utilizat în asemenea reduceri va manifesta efecte specifice asupra mersului reacției, deoarece:

— adsorbția oricărui intermediar format va depinde de natura metalului folosit;

— tipul de mecanism va depinde de adsorbția paralelă a hidrogenului;

— potențialul mixt la care se petrece reducerea va influența adsorbția reactanților și a produșilor de reacție.

Reducerea organică poate avea loc într-unul din următoarele moduri generale: transfer de electron și proton și hidrogenare electrochimică.

În cazul transferului de electron și proton oxidantul organic, O, poate fi redus la radicalul ionic $O^-$ prin transfer direct monoelectronic sau la $O^{2-}$, prin reducere bielectronică; urmează apoi un transfer protonic de la solvent, dacă acesta e hidroxilic sau conține ioni $H^+$. Transferul electronic și protonic pot avea loc în etape succesive, fiind necesare cel puțin două, dacă produsul nu este un radical liber. Un exemplu de asemenea tip de electroreducere este reducerea dibrommetanului și dibrombutanului (și homologilor săi) pe Hg, care duce la etilenă și respectiv butilenă, conform mecanismului:



$$RCH(Br)CH(Br)R + 2e \rightarrow RCH = CH - R + 2Br^- \qquad (6.\ XXXIV)$$

Dacă agentul reducător este hidrogen atomic (Clemmensen) vor tinde să se formeze etanul sau respectiv butanul, cu condiția consumării atomilor H. În solvenții aprotici totuși, se pot forma radicali ionici relativ stabili prin transfer electronic, în special în cazul oxidanților aromatici.

La hidrogenare electrochimică etapa de transfer electronic implică producerea de H atomic adsorbit pe suprafața electrodului, urmată de o reacție eterogenă cu oxidantul organic. Acest tip de reacție predomină la electrozi din metale tranziționale nobile, pe care chemisorbția H se produce cu un grad de acoperire apreciabil.

Oxidarea organică se poate produce prin extragerea unui electron din molecula organică sau prin oxidare electrocatalitică. La extragerea unui electron din moleculă se formează un radical ionic carbeniu și, în paralel, un ion $OH^-$ (în solvenți hidroxilici). La halogenarea sau pseudohalogenarea (grefarea de radicali —CN sau —SCN) substanțelor aromatice, nu se cunoaște exact succesiunea etapelor: în principiu sînt posibile două

căi: fie mai întîi extragerea electronului, iar apoi formarea ionului halogenură $X^-$, fie reacția moleculei organice cu X sau $X_2$ adsorbit la interfață și descărcarea lui $X^-$ pe electrod.

La oxidarea electrocatalitică sînt implicate reacții cu specii de oxid metalic, produse în reacții electrochimice anterioare. Acesta ar fi de exemplu, mecanismul unor oxidări electrochimice în soluții apoase pe electrod de platină. Totuși se pare că în afară de reacția cu speciile oxidice adsorbite este necesară și chemisorbția specifică a reducătorului organic pe electrodul metalic.

### 6.5.2 DESPRE MECANISMUL ELECTROOXIDĂRII SUBSTANȚELOR ORGANICE. REACȚIA KOLBE

Procesele anodice s-au bucurat în general de o mai mică atenție decît cele catodice, din cauza dificultăților experimentale caracteristice, absente în majoritatea investigațiilor catodice. Astfel, multe metale suferă dizolvare anodică. Mercurul de exemplu, mult folosit în cercetările de reducere catodică, nu este potrivit pentru reacții anodice. De aceea cercetarea multor procese anodice s-a limitat la metalele nobile și carbon, deși posibilitatea studierii unor asemenea reacții pe suprafețe oxidice sau de compuși intermetalici refractari se anunță promițătoare. Domeniul de potențial explorat este cuprins între potențialul în circuit deschis al sistemului organic, care de obicei este 0,2 — 0,3 $V/EHN$ și potențialul formării oxidului, ~ 1 $V/EHN$ Formarea oxidului pe electrod impiedică de obicei o oxidare ulterioară însemnată a speciei organice. Totuși la potențiale ridicate substanța organică poate fi oxidată pe oxid în timpul degajării oxigenului. O excepție notabilă o constituie decarboxilarea Kolbe, reacție care decurge la potențiale mult mai mici decît cel corespunzător degajării oxigenului.

Lucrarea clasică a lui Kolbe este cea dintîi consacrată unei reacții anodice în care se găsesc implicați principalii acizi carboxilici alifatici RCOOH și anionii lor $RCOO^-$. Aici s-a arătat că în soluție apoasă oxidarea anodică a unui carboxilat alcalin duce la formarea de $CO_2$ și hidrocarbura R—R. De atunci s-au consacrat numeroase cercetări determinării condițiilor optime de obținere a etanului din soluții apoase și neapoase de acetat alcalin. În soluții apoase natura anodului este de o importanță esențială și o cuplare R + R apreciabilă are loc numai pe anod de platină lucioasă sau iridiu. De asemenea, reacția este favorizată de utilizarea unor densități de curent mai mari decît $10^{-2}$ $A/cm^2$, a unor concentrații mari de produs carboxilat ($> 1$ $M$) în mediu acid și de temperatură relativ joasă ($< 50$ °C). În medii neapoase condițiile optime sînt mai puțin critice. Densitățile de curent joase favorizează formarea olefinelor și parafinelor posedînd numai 1/2 din numărul atomilor de carbon prezenți în produsul cuplat. O altă direcție de evoluție a procesului constă în formarea unor alcooli (reacție Hofer-Moest), favorizată de prezența unor săruri anorganice ca perclorați, bicarbonați sau persulfați, pe electrozi de altă natură decît platina. De exemplu, randamente bune în alcool se obțin la oxidarea pe anod de aur. Se cunosc însă puține lucrări despre formarea alcoolilor la electroliza acizilor carboxilici.

S-ar părea că alegerea reactantului pentru scopuri preparative cunoaşte limitări importante pentru următoarele trei tipuri structurale:

— o nesaturare α-β sau β-γ în molecula de acid reactant;

— substituenţi α-alchilici şi structuri cicloalchilice;

— grupe aromatice (ArCOOH unde Ar este un radical aromatic). Efectul inhibitor al nesaturării şi a resturilor α- alchilice şi α-cicloalchilice este diminuat atunci cînd se modifică poziţia acestor funcţii în molecula de acid. De asemenea, studii recente au arătat că reacţia K o l b e nu este afectată puternic de acizi α-substituiţi dacă solventul este neapos. La fel se întîmplă cu acizii aromatici; dacă inelul fenilic se găseşte dincolo de poziţia β, electroliza va duce la dimerul K o l b e scontat. Dacă ciclul aromatic este învecinat cu grupa -COOH ca în acidul benzoic, produsul obţinut e în principal benzenul şi nu difenilul aşteptat.

În cazul acetatului şi a omologilor lui superiori, pe curbele potenţiale anodic-lg. densităţii de curent se observă coturi datorate unor creşteri bruşte de potenţial anodic, corespunzătoare unor valori critice ale densităţii de curent. Analiza produşilor de reacţie în funcţie de densitatea de curent a demonstrat că în soluţii acide şi la densităţi de curent mici predomină oxigenul şi o serie de produşi de degradare oxidativă; pe măsură ce densitatea de curent creşte, randamentul de formare al $CO_2$ şi a produşilor K o l b e creşte, cu o paralelă descreştere a producţiei de oxigen. La densitatea de curent critică şi deasupra ei majoritatea produşilor sînt hidrocarburi K o l b e, însoţite de urme de oxigen.

Potenţialul la care decurge electrosinteza K o l b e în soluţie apoasă prezintă o anomalie aparentă. Degajarea oxigenului în soluţii acide apoase are loc, în mod semnificativ (circa $10^{-4}$ $A/cm^2$) la potenţiale mult mai coborîte (circa 1,7 V) decît cel reclamat pentru reacţia K o l b e (2,1 — — 2,2 V); totuşi în prezenţa carboxilaţilor ce se pot descărca, reacţia K o l b e se desfăşoară preferenţial la potenţiale mai ridicate, cu suprimarea degajării de oxigen. Rolul pe care-l joacă degajarea de oxigen nu a primit o atenţie deosebită; tot ce se poate afirma azi are mai degrabă un caracter calitativ şi anume: cînd are loc reacţia H o f e r-M o e s t (soluţie bazică) oxigenul constituie produsul preponderent cules la anod, iar atunci cînd se produce reacţia K o l b e (mediu acid), oxigenul este prezent numai în concentraţie mică.

Au fost propuse diverse mecanisme pentru explicarea reacţiei K o l b e. Astfel, în teoria propusă de S c h a l l şi dezvoltată ulterior de F i c h t e r, se postulează că oxigenul activ, eliberat la anod oxidează anionul carboxilic, care se descompune apoi printr-un intermediar de peroxid de acid, pentru a da final produşii K o l b e caracteristici. Mai tîrziu, F i c h t e r perfecţionează teoria, propunînd, ca mult mai acceptabilă, drept primă treaptă, descărcarea anionului acidului carboxilic. Reunirea radicalilor rezultaţi duce la un intermediar de peroxid de diacil, a cărui descompunere ulterioară se soldează cu apariţia produşilor K o l b e caracteristici; în mediu alcalin este posibilă şi apariţia prin hidroliză, a unor produşi secundari (alcooli). F i c h t e r aduce în sprijinul teoriei sale similitudinea produşilor de reacţie obţinuţi la electroliza şi termoliza peroxizilor de acil corespunzători. Dar, deoarece peroxizii de diacil se descompun relativ lent atunci cînd sînt în concentraţie mică, prezenţa lor trebuie să se deceleze

relativ uşor în soluţie, ceea ce în realitate nu s-a reuşit. Apoi, se ştie că radicalii oxiacil alifatici rezultaţi de pe urma descompunerii peroxizilor de diacil în soluţie, degajă rapid $CO_2$ pentru a forma radicali alchilici. De aceea pare puţin probabil (şi neîntîlnit la alte reacţii radicalice cunoscute în soluţie şi în fază gazoasă) ca 2 radicali oxiacil să se combine mai întîi pentru a forma intermediarul peroxidic, care apoi se descompune, trecînd din nou prin acelaşi intermediar de radical oxiacilic, pentru a da final un radical alchilic şi $CO_2$. Pare mult mai verosimilă o descompunere eterogenă directă de ordinul întîi a radicalilor oxiacil formaţi în urma descărcării anionilor carboxilici.

G o l d s c h m i d t ş.a. studiază produşii de electroliză ai propionaţilor în soluţie anhidră de acid propionic, comparîndu-i cu cei rezultaţi la descompunerea peroxidului de dipropionil. Paralelismul dintre cele două serii de produşi de reacţie îl determină pe G o l d s c h m i d t să creadă că cele două procese urmează mai de grabă acelaşi drum (adică descompunerea şi reacţiile de electroliză se desfăşoară prin intermediul unor radicali liberi) decît că peroxizii de diacetil ar fi direct implicaţi în reacţia K o l b e. Acest punct de vedere pare mai satisfăcător pentru explicarea mecanismului peroxidic al reacţiei K o l b e.

G l a s s t o n e şi H i c k l i n g au propus un mecanism bazat pe formarea de apă oxigenată. Ei presupun că $H_2O_2$ formată la descărcarea anodică a ionilor $OH^-$ ar iniţia descompunerea ionului carboxilat. Printre criticile aduse acestei teorii figurează şi aceea bazată pe dovada experimentală că adaosul de apă oxigenată concentrată la o soluţie de acetat, nu produce decît urme de hidrocarburi; apoi, în timpul şi după electroliză, este imposibilă decelarea apei oxigenate chiar şi în urme. Teoria apei oxigenate reclamă cu necesitate prezenţa ionilor $OH^-$ sau a moleculelor de apă; or e ştiut că cinetica reacţiei K o l b e în medii neapoase este electrochimic similară cu cea din medii apoase. G l a s s t o n e şi H i c k l i n g acordă o mare importanţă faptului că reacţia K o l b e are loc la potenţial mult mai ridicat decît cel necesar degajării oxigenului şi explică aceasta prin formarea de radicali $H_2O_2$. Totuşi trebuie să se ia în considerare că în condiţiile desfăşurării reacţiei K o l b e descărcarea ionului carboxilat este cinetic favorizată în comparaţie cu descărcarea ionilor $OH^-$, din cauza unor efecte datorate adsorbţiei pe electrod a radicalilor carboxilici.

Una din primele teorii propuse şi care pare cea mai satisfăcătoare şi astăzi, este cea bazată pe descărcarea ionilor carboxilici pentru a forma radicali liberi (C r u m-B r o w n, W a l k e r şi c o l a b).

Reacţia ar avea următoarea succesiune:



$$RCOO^- \rightarrow RCOO\cdot + e^- \qquad (6.\ XXXV)$$



$$RCOO\cdot \rightarrow R\cdot + CO_2 \qquad (6.\ XXXVI)$$



$$R\cdot + R\cdot \rightarrow R{-}R \qquad (6.\ XXXVII)$$

În vremea cînd s-a propus această schemă (1891) nu era posibilă indicarea, pe bază de criteriu electrochimic, a etapei determinante de viteză sau a caracteristicilor curent/potenţial asociate fiecărei etape. Recent C o n w a y şi D z i e c i u c h au efectuat o asemenea analiză.

Dovezi în favoarea mecanismului de radicali liberi de mai sus au fost obţinute şi de Wilson şi Lippincott, din studiul cinetic al reacţiei cu curent avînd unde patrate şi frecvenţă variabilă (conform tehnicii sectorului rotitor pentru reacţiile de fotoliză). Autorii demonstrează că dacă reacţia urmează o cinetică de *ordinul I* randamentul de curent trebuie să fie independent de frecvenţă (întrucît randamentul nu depinde de numărul radicalilor produşi per ciclu ci de numărul total de radicali produşi în unitatea de timp). Dacă reacţia este de *ordinul II*, randamentul va fi dependent de frecvenţă, fiind mai mare la frecvenţe mai mici. Se deduc ecuaţii cinetice, presupunînd că radicalii formaţi la electrozi pot reacţiona pentru a da naştere la produşi de reacţie printr-o serie de etape succesive, dintre care numai una poate fi determinată de viteza (de *ordinul I* sau *II*). Formarea etanului la electroliza acetatului în soluţie apoasă şi de acid acetic glacial s-a dovedit independentă de frecvenţă şi deci ar urma o cinetică de *ordinul I*. Aceasta sugerează identitatea mecanismului în ambii solvenţi şi este o dovadă evidentă contra teoriei „$H_2O_2$" postulată de Glasstone şi Hickling, deoarece etapele determinante de viteză sînt aceleaşi.

### 6.5.3 PROGRESE REALIZATE ÎN ELECTROSINTEZA ORGANICĂ

Metodele electrochimice dobîndesc o importanţă mare în cazurile cînd pentru prepararea unor compuşi:

— nu se cunosc procedee chimice;

— procedeul chimic cunoscut decurge în multe etape sau este caracterizat printr-un randament modest;

— la transpunerea pe scară mare (industrială), cînd de exemplu reducerea cu metal e dificilă în băi mari;

— cînd costul vreunui reactiv (anorganic) pe scară industrială devine prohibitiv;

— cînd procesul chimic duce la apariţia de produşi secundari ce ridică probleme de poluare şi a căror eliminare nu este posibilă la un preţ mic.

Adeseori avantajele electrosintezei trag mai greu în cumpănă decît dezavantajele. Tehnica electrochimică, de exemplu, permite controlul precis şi continuu, nu numai al nivelului oxidării sau reducerii ci şi al vitezei de reacţie, iar produsul de electroliză nu este contaminat cu agentul oxidant sau reducător consumat. Pe de altă parte, la scară industrială, costul energiei electrice este adeseori neînsemnat în comparaţie cu preţul materiilor prime chimice necesare unei sinteze chimice. Poluarea mediului ambiant cu deşeuri rezultate din industria chimică organică devine o problemă din ce în ce mai acută; metodele electrochimice pot oferi variante ce duc la produşii doriţi fără apariţia paralelă de substanţe poluante.

Deşi nu întotdeauna necesară, celula conţine o membrană poroasă din sticlă fritată de porozitate medie sau o membrană schimbătoare de ioni,

permeabilă numai pentru ionii anorganici, pentru a separa spaţiile catodic şi anodic şi evita astfel ca produsul format la un electrod să ajungă la la celălalt. Alteori evitarea unor reacţii indezirabile se face prin blocarea tuturor proceselor catodice sau anodice cu excepţia celui dorit. Un asemenea exemplu ne oferă reducerea β — cetosulfoxizilor şi a β — — cetosulfonelor ; reducerea catodică pe mercur, într-o celulă avînd membrană separatoare a β cetosulfoxidului (de ex. $C_6H_5 - CO - CH_2 - SO - CH_3$) conduce la obţinerea metilmercaptanului şi acetofenonei în compartimentul catodic. Dacă reacţia ar decurge în celulă fără membrană separatoare, acetofenona ar suferi distrugere parţială la contactul cu anodul. Substituind gruparea sulfoxidică cu gruparea sulfonică, ionul metansulfinat generat în spaţiul catodic suferă oxidare anodică la un potenţial atît de coborît încît orice alt proces anodic este blocat şi deci separarea celor două spaţii ale celulei devine inutilă.

Numeroase metale şi carbonul pot servi drept catozi. Astfel sînt mercurul, platina, aurul, cuprul, plumbul, fierul, nichelul în formă de bare sau plăci. Alegerea este mult mai restrînsă pentru materialul anodic, deoarece el trebuie să fie inert electrochimic, se pot menţiona : platina, aurul cărbunele sau bioxidul de plumb.

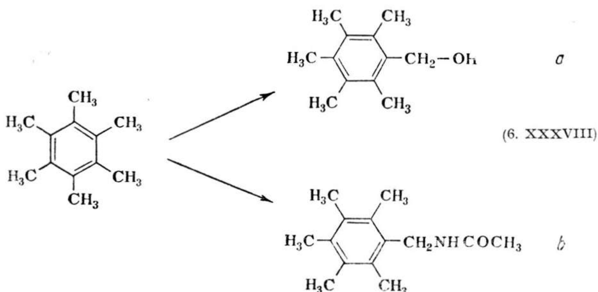
Dezvoltarea rapidă a electrosintezei organice în ultimii ani se mai datorează şi introducerii solvenţilor neapoşi ca medii dizolvante în celulele de electroliză. Prin utilizarea solvenţilor organici domeniul de potenţial disponibil este mult lărgit, depăşindu-se limitele restrînse impuse de oxidarea oxigenului la anod şi reducerea hidrogenului la catod, din soluţiile apoase (v. tab. 6.14). Se vede că domeniul de potenţial disponibil depinde

*Tabelul 6.14*

**Valorile limită ale potenţialelor de electrod pentru diverse sisteme solvent organic — electrolit, măsurate pe electrozi de platină şi exprimate faţă de electrodul de calomel saturat (*ECS*)**

| Solvent | Electrolit | Limită catodică (V/*ECS*) | Limita anodică (V/*ECS*) |
|---|---|---|---|
| Acid acetic | $CH_3COONa$ | −1,0 | +2,0 |
| Acetonă | $(nC_4H_9)_4NClO_4$ | −1,0 | +1,6 |
| Acetonitril | $LiClO_4$ | −3,0 | +2,5 |
| Acetonitril | $(C_2H_5)_4NBF_4$ | −1,8 | +3,2 |
| Dimetilformamidă | $(nC_4H_9)_4NClO_4$ | −2,8 | +1,6 |
| Dimetilsulfoxid | $LiClO_4$ | −3,4 | +1,3 |
| Hexametilfosforamidă | $LiClO_4$ | −3,3 | +1,0 |
| Metanol | $LiClO_4$ | −1,0 | +1,3 |
| Metanol | KOH | −1,0 | +0,6 |
| Clorură de metilen | $(nC_4H_9)_4NClO_4$ | −1,7 | +1,8 |
| Nitrobenzen | $(nC_3H_7)_4NClO_4$ | −0,7 | +1,6 |
| Nitrometan | $Mg(ClO_4)_2$ | −2,6 | +2,2 |
| Carbonat de propilenă | $(C_2H_5)_4NClO_4$ | −1,9 | +1,7 |
| Piridină | $(C_2H_5)_4NClO_4$ | −2,2 | +3,3 |
| Sulfolan | $(C_2H_5)_4NClO_4$ | −2,2 | +3,0 |
| Tetrahidrofuran | $LiClO_4$ | −3,2 | +1,6 |

atît de natura solventului cît şi de electrolitul de bază utilizat. Rolul acestuia din urmă nu se limitează întotdeauna numai la transportul curentului electric în soluţie ci influenţează şi mersul reacţiei de electrosinteză. S-a găsit, de exemplu, (N y b e r g, 1969) că oxidarea hexametilbenzenului în amestec de 9 *p* acetonitril + 1 *p* apă, la potenţialul de 1,05 V (faţă de electrodul $Ag/Ag^+$), conduce la alcool pentametilbenzilic (*a*) şi N-pentametilbenzilacetamidă (*b*) şi că randamentele de obţinere a celor doi produşi depind de anionul electrolitului de bază folosit: perclorat de tetrabutilamoniu (5% *a*, 95% *b*) sau tetrafluoborat de tetrabutilamoniu (95% *a*, 5% *b*):




(6. XXXVIII)

Pe lîngă oxidare şi reducere, la electrod pot avea loc şi reacţii de substituţie, de adiţie, de eliminare, cuplare sau rupere a unor legături. Se cunosc multe exemple de asemenea reacţii suferite de derivaţi aromatici, olefine, derivaţi halogenaţi, amide sau compuşi organometalici; vom cita cîteva din ele.

Compuşii aromatici sînt oxidaţi la anod pentru a da radicali cationici sau dicationi; aceştia, la rîndul lor pot reacţiona cu compuşi nucleofili (substratul însuşi, solventul sau anionul electrolitului de bază), pentru a da, de exemplu, produşi de substituiţi sau de adiţie. În cazul 1,4-dimetoxibenzenului, este posibilă cianurarea electrochimică, prin substituirea grupării metoxi, metoxilarea prin adiţie de două grupări motoxi, soldată cu dispariţia aromaticităţii scheletului de bază sau acetoxilarea prin substituţia unui hidrogen al inelului aromatic:

(6. XXXIX)

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4OCH_3 \xrightarrow[(C_2H_5)_4NCN,\ Pt]{CH_3CN} p\text{-}NC{-}C_6H_4{-}OCH_3 \quad (R = 95\%)$$

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4OCH_3 \xrightarrow[KOH,\ Pt]{CH_3OH} (CH_3O)_2C_6H_4(OCH_3)_2 \quad (R = 88\%)$$

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4OCH_3 \xrightarrow[KOAc,\ Pt]{HOAc} 2,5\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3{-}OAc \quad (R = 62\%)$$

În paranteze s-au indicat randamentele de transformare.

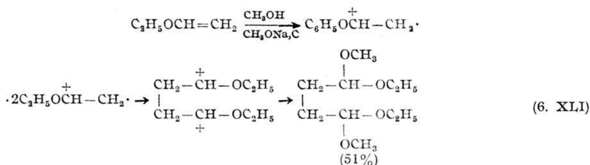
În electroliți în care substratul are cel mai puternic caracter nucleofil, poate avea loc popularea nucleelor aromatice; formarea de dimeri și trimeri la oxidarea anodică a mezitilenului în tetrafluoborat de tetrabutilamoniu constituie un asemenea exemplu:

(6. XL)

$$\text{mezitilen} \xrightarrow[(C_4H_9)_4NBF_4]{CH_2Cl} \text{dimer} + \text{trimer}$$

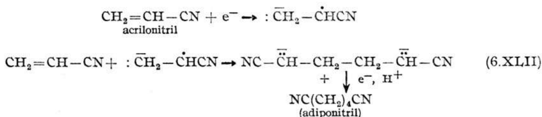
Foarte asemănător cu hidrocarburile aromatice, olefinele sînt oxidate sau reduse electrochimic pentru a da ioni-radicali și intermediari diionici. La oxidare poate avea loc întroducerea în moleculă a două grupe funcționale $-OH$, $-OCH_3$, $-COOCH_3$ și $-ONO_2$. Adeseori radicalii cationici derivați de la olefine se cuplează mai întîi pentru a da dicationi, care pot apoi reacționa cu substanțe nucleofile sau elimina protoni, pentru a forma hidrocarburi. Un exemplu îl constituie oxidarea etilvinileterului pe anod de grafit, cînd se obține cu randament bun acetatul dialdehidei succinice. Produși similari se obțin la oxidarea anodică a stirenului, buta-

dienei, indenului sau a altor olefine în soluţie de metanol + metoxid de sodiu:



Substituţia alilică a olefinelor s-a efectuat în multe cazuri la oxidarea ciclohexenului în soluţie metanolică de $LiClO_4$ şi $CH_3OLi$.

Reducerea catodică a compuşilor olefinici are loc prin intermediul radicalilor anionici şi a dianionilor, pentru a da compuşi hidrogenaţi în prezenţa unor surse adecvate de protoni sau acizi dicarboxilici în mediu aprotic saturat cu $CO_2$. Hidrodimerizarea olefinelor substituite cu grupe acceptoare de electroni constituie azi un procedeu industrial (B a i z e r — — M o n s a n t o) utilizat la prepararea adiponitrilului din acrilonitril:



Reacţia are loc pe electrod de plumb, în soluţie apoasă de paratoluensulfonat.

## 6.6. PROCESE ÎN ALTE CÎTEVA INDUSTRII ELECTROCHIMICE

Nu avem intenţia de-a epuiza multiplele aplicaţii industriale ale electrolizei, deoarece aceasta ar depăşi mult limitele prezentului curs. În scopul documentării, cititorul se poate adresa unor manuale specializate*. Aici ne vom limita doar la o succintă prezentare a bazelor electrochimice din cîteva ramuri de activitate industrială.

### 6.6.1. INDUSTRIA CLOROSODICĂ

Electroliza clorurii de sodiu constituie cel mai important procedeu electrolitic industrial. Produşii principali sînt soda caustică, clorul şi hidrogenul. Adeseori, pe aceeaşi platformă se prepară şi cloraţi, percloraţi şi hipocloriţi alcalini şi se electrolizează şi HCl pentru a obţine hidrogen şi clor.

* G h. F a c s k o, *Tehnologie electrochimică.* Editura tehnică, Bucureşti, 1969.

Electroliza HCl constituie o reacţie de recuperare a hidrogenului şi clorului pornind de la un subprodus (HCl), obţinut în principal în reacţiile de clorurare organice, dar preferinţa manifestată din ce în ce mai mult faţă de oxiclorurări va diminua în viitor mult importanţa ei.

Soluţia apoasă de NaCl conţine, graţie hidrolizei, $Na^+$, $Cl^-$, $H_3O^+$ şi $OH^-$. În soluţii molare, neutre $c_{H_3O^+} = 10^{-7}$ ioni g/l, ceea ce corespunde unui potenţial de descărcare de $-0,41$ V. Din aceeaşi soluţie, oxigenul se descarcă la $+0,82$ V, iar clorul la $+1,35$ V. Din cauza supratensiunii mari a oxigenului pe materialul anodic (cărbune) cel care se descarcă la anod este clorul.

La catod se descarcă hidrogenul, întrucît sodiul are un potenţial de descărcare extrem de negativ ($-2,71$ V). Din cauza descărcării hidrogenului spaţiul catodic se îmbogăţeşte în ioni $OH^-$, care împreună cu ionii $Na^+$ vor da final NaOH.

Electroliza saramurii se efectuează în două tipuri de celule: cu diafragmă şi cu catod de mercur.

Celulcle cu membrană au anozi de grafit şi catozi din oţel moale, separaţi printr-un perete de azbest.

În celulele cu mercur se disting două compartimente: unul în care are loc formarea amalgamului de sodiu, graţie supratensiunii apreciabile a hidrogenului pe mercur şi altul, în care amalgamul de sodiu este descompus prin asociere cu un catod de fier în prezenţa apei. Se formează sodă caustică de înaltă puritate cu degajare paralelă de hidrogen.

Celulele cu mercur sînt mai costisitoare, consumă energie multă, dar produc sodă caustică mai pură decît celulele cu diafragmă, care sînt mai ieftine. Consumul de energie superior al celulelor cu mercur se datorează faptului că formarea amalgamului necesită mai multă energie decît formarea NaOH şi a hidrogenului. Deşi ambele tipuri de celule produc aceleaşi substanţe pornind de la aceeaşi materie primă, suplimentul de energie investit în formarea amalgamului este degajat sub formă de căldură în timpul reacţiei de descompunere a amalgamului prin scurt-circuitarea cu catodul de fier. O cale posibilă pentru recuperarea energiei disipate o constituie pilele de combustie de tip amalgam de sodiu-oxigen, alimentate cu amalgamul provenit de la celula de electroliză. Problema nu a primit încă o soluţie definitivă şi cercetări în acest sens sînt în curs.

### 6.6.2 FABRICAREA ELECTROLITICĂ A APEI GRELE

Apa grea constituie un produs de importanţă considerabilă în tehnologia de conversie a energiei nucleare în energie electrică. Conversia are loc în centralele nuclear-electrice, în care apa grea reprezintă substanţă moderatoare a neutronilor implicaţi în reacţia de fisiune dirijată, care se desfăşoară în reactor. De exemplu, un reactor nuclear de 300 MW necesită aproximativ 270 t $D_2O$, disponibilă, încă, la preţ ridicat.

La electroliza apei, se constată o îmbogăţire a electrolitului în deuteriu, graţie unui potenţial de descărcare mai negativ decît al izotopului

$^{1}H$. Separarea izotopilor în celula electrolitică se poate defini prin egalitatea:

$$\alpha = \frac{[HDO]}{[H_2O]} \cdot \frac{[H_2]}{[HD]} \tag{6.96}$$

unde $[HDO]/[H_2O]$ reprezintă raportul molar al compuşilor respectivi în faza apoasă, $[H_2]/[HD]$ raportul molar în faza gazoasă, iar $\alpha$ se numeşte factor de separare.

Întrucît constanta de echilibru pentru reacţia



$$H_2O_l + HD_g \rightleftharpoons HDO_l + H_{2,g} \qquad (6.\ XLIII)$$

valorează 3,88 la 25°C şi respectiv 2,73 la 100°C, este evident că factorii de separare găsiţi experimental între 3 şi 8 trebuie să reflecte un alt mecanism decît stabilirea echilibrului de mai sus la suprafaţa catodului. O explicaţie ar consta în tendinţa de acumulare a speciei $H_2$ în gaz, drept consecinţă a unei descărcări catodice mai rapide. În sprijinul acestei explicaţii se pot cita electrolizele efectuate în condiţii ireversibile, cu o mare densitate de curent sau folosind catozi care nu catalizează reacţia, cînd se obţin factori de separare ce ating 7,5. Dimpotrivă, la densităţi de curent mici şi pe electrozi avînd bune proprietăţi electrocatalitice, factorul de separare observat egalează constanta de echilibru.

Factorul de separare este influenţat de temperatură, densitate de curent, materialul electrodului (electrocatalizor), stare de curăţenie a suprafeţei şi volatilitatea, agitarea sau spumarea electrolitului. Micşorarea temperaturii electrolitului are un efect favorabil asupra factorului de separare; la fel acţionează şi creşterea densităţii de curent, deşi aceasta se evită de obicei, deoarece consumul de energie electrică devine prea mare.

Cu cît procesul se apropie mai mult de condiţiile de reversibilitate, cu atît devine practic mai rentabil, deoarece este caracterizat prin randament termodinamic mai mare. Separarea electrolitică a apei grele este puternic ireversibilă, în ciuda factorului de separare mare şi necesită circa 57 kcal/mol. Reversibilitatea poate fi îmbunătăţită dacă procesul se realizează în cascadă, astfel ca treptele cascadei să aibă dimensiuni aproximativ invers proporţionale cu concentraţia deuteriului. Totuşi, producerea unor cantităţi de ordinul tonelor de apă grea presupune prelucrarea unor volume uriaşe de apă ordinară, în instalaţii complexe şi costisitoare, deoarece apa grea este prezentă în apa naturală într-o proporţie de ordinul a 150 ppm. Acolo unde se dispune de energia electrică ieftină, ireversibilitatea nu constituie un factor constrictiv şi construirea de electrolizoare precum şi producerea apei grele nu a constituit o problemă deosebită. În electroliză, mai mult de 90% din energia electrică este consumată pentru atingerea concentraţiei de 1%. Deoarece energia consumată după atingerea acestei concentraţii este mult mai mică, electroliza poate fi mult rentabilizată dacă apa a fost în prealabil îmbogăţită, printr-un procedeu oarecare, la un conţinut de circa 1%. De aceea, după 1943 electroliza a servit doar ca stadiu final, şi, numai acolo unde energia electrică este extrem de ieftină s-a folosit şi în etapa de preîmbogăţire; în rest, concentrarea (îmbogăţirea) se efectuează cu metode care sînt mult mai ieftine cum ar fi de exemplu schimbul izotopic.

Iată cîteva din filierele tehnologice de preparare a apei grele:
— schimb $H_2S$-$H_2O$-distilare-electroliză;
— electroliză-schimb $H_2$-$H_2O$-distilare;
— electroliză-distilare.

Fiind un proces care se poate efectua în condiţii apropiate de reversibilitate, distilarea a devenit un proces din ce în ce mai des utilizat ca etapă de îmbogăţire finală.

Preţul de cost al apei grele scade simţitor, dacă fabricarea ei se asociază cu prepararea altor substanţe, cum este amoniacul, într-o fabrică de îngrăşăminte chimice. Este vrednic de menţionat că producerea apei grele a început în Europa în 1934 tocmai într-o fabrică de amoniac din Norvegia, folosindu-se instalaţiile de electroliză a apei care furnizau hidrogenul necesar sintezei amoniacului.

Datorită siguranţei şi maniabilităţii sale, electroliza este utilizată şi pentru regenerarea apei grele degradate în urma folosirii ei în reactoare.

S-au întreprins cercetări şi pentru punerea la punct a unei metode de electroliză reversibilă, capabilă de un factor de separare superior, care să nu necesite consumul considerabil de energie al electrolizei complete a apei. Ideea de bază constă în oxidarea anodică a hidrogenului produs catodic, pentru a cărei realizare tehnică s-a sugerat utilizarea unui adaos catalizator care să fie continuu oxidat şi redus alternativ în celula de electroliză. Pila ar avea *FEM* nulă, cuprinzînd însă etapa de descărcare a ionilor hidrogen, prin care se face separarea. Descărcarea se face pe suprafaţa unei diafragme de paladiu sau alt material permeabil pentru hidrogen; atomii de hidrogen difuzează prin diafragmă şi se ionizează pe cealaltă faţă a ei. Fiind mai lent, deuteriul nu difuzează cu uşurinţa izotopului $^1H$ şi deci se îmbogăţeşte în celulă. Deşi factorii de separare scontaţi se cifrează la circa 30, procesul nu a fost industrializat din cauza necesităţii unei investiţii foarte mari, ceea ce-l face mai puţin avantajos economic decît procesul cu $H_2S$. Electrozii difuzivi pe care hidrogenul se poate oxida suscită un interes deosebit şi deşi s-au atins cu aceştia factori de separare de 6 — 8, cu o polarizare de 50 — 100 mV, rezultatele nu au fost exploatate comercial din cauza lipsei de competivitate cu celelalte tehnici, în care electroliza este aproape în întregime amortizată de etapele de preîmbogăţire ieftine şi de folosirea hidrogenului într-un proces paralel, rentabil economic.

S-a lansat şi ideea unei electrolize selective a deuteriului, folosindu-se curent alternativ (suprapus pe unul continuu) avînd frecvenţa egală cu frecvenţa de rezonanţă a ionului deuteriu. Din cauza diferenţei de masă dintre cei doi izotopi, deuteriul este excitat la o frecvenţă diferită de aceea a hidrogenului uşor şi tehnica recomandată s-ar baza pe aplicarea frecvenţei de excitare a deuteriului la potenţialul de descărcare al hidrogenului.

Dacă procesul ar decurge astfel încît să se obţină numai într-o singură etapă o concentraţie de 10% deuteriu, (ceea ce ar necesita un factor de separare cel puţin 700), costul ar reveni la jumătatea celui ce caracterizează procesele existente. Dar, chiar dacă factorul de separare ar fi doar 10, electroliza selectivă a deuteriului ar fi un proces competitiv cu actualele tehnici, dacă consumul de energie electrică s-ar putea reduce prin metode similare electrolizei reversibile.

O serie de compuşi organici au solubilităţi apreciabile în acid fluorhidric şi formează soluţii conductoare ce se pot electroliza în celule fără diagramă, înzestrate cu anozi de nichel şi catozi de oţel. Hidrogenul se degajă la catod, în timp ce la anod se formează compuşi puternic fluoruraţi; tensiunea aplicată celulei este astfel ajustată încît să se evite degajarea fluorului gazos. Adaosul de NaF sau KF în celula de electroliză măreşte conductibilitatea electrolitului şi permite extinderea procesului şi la compuşi organici avînd solubilitate mică, la cei care nu formează soluţii conductoare în acid fluorhidric şi la anumite substanţe anorganice gazoase. Fluorurarea electrochimică este de dată relativ recentă (cel de al 5-lea deceniu al secolului nostru) şi are o mare importanţă practică. Se pot fluorura nu numai lichide ci şi solide cum sînt acidul sebacic sau gaze ca metanul, etilena etanul şi propanul, clormetanii şi clorfluormetanii, dacă se barbotează în celulă, sub electrozi. În tabelul 6.15 figurează produşi de fluorare electrolitică alături de compuşii care servesc ca substanţe de plecare; în ultima coloană se menţionează randamentul ce caracterizează fluorurarea.

*Tabelul 6.15*

**Produşi obţinuţi prin fluorurare electrolitică**

| Substanţe de plecare | Produşi fluoruraţi obţinuţi | Randamente de electroliză |
|---|---|---|
| $CH_3(CH_2)_nCH_3$ | $CF_3(CF_2)_nCF_3$ | slabe |
| $CH_3(CH_2)_nCH_3$ sau $CH_3(CF_2)(CH_2)_{n-1}CH_3$ | $CF_3(CF_2)_nCF_3$ | moderate-bune |
| $Cl_2C{=}CCl_2$ | $CFCl_2 \cdot CFCl_2$ | mari |
| $CH_3(CH_2)_nOH$ | Perfluorocarburi, fluoruri de perfluoroacizi, perfluoroeteri | slabe |
| Aldehide şi cetone | Fluoruri de perfluoroacizi, perfluorocarburi | — |
| Amine primare şi secundare | Perfluoroamine N-fluorurate şi $NF_3$ | moderate |
| Amine terţiare | Amine perfluoroterţiare şi $NF_3$ | moderate |
| $NH_3$ | $NF_3$ (eventual şi $NF_2H$ şi $NFH_2$)* | — |
| $H_2O$ | $F_2O$ | |
| $CS_2$ | $CF_3SF_5$, $SF_6$, $CF_4$ etc. | — |

* foarte nestabile; $NF_2H$ poate exploda spontan, în stare lichidă.

Cea dintîi comunicare despre prepararea acizilor perfluorocarboxilici, $CF_3(CF_2)_nCOOH$, datează din 1951; ca substanţe de plecare se foloseau anhidridele acizilor hidrocarbonaţi. Trebuie menţionat că ciclohexanul, benzenul şi naftalenul nu se fluorurează.

Mecanismul fluorurării nu este pe deplin elucidat, dar se crede că el se bazează pe o reacţie anodică de tip radical liber. Reacţia are loc la temperaturi relativ joase, cuprinse între: -10 şi 25°C şi este lentă, caracterizîndu-se prin densităţi de curent mult mai mici decît a multor procese electrolitice. La întrebuinţarea unor anozi noi, se constată o perioadă de

inducție, în cursul căreia s-a observat degajarea de fluor liber, chiar și la tensiuni coborîte.

Aplicațiile actuale și potențiale ale perfluorocompușilor obținuți prin fluorurare electrolitică, se bazează pe proprietățile lor tensioactive. Preparatele tensioactive avînd la bază fluorocarburi sînt mult mai eficiente decît unii compuși tensioactivi hidrocarbonați Astfel, tensiunea superficială a apei care valorează 72 dyn/cm în condiții ordinare, este coborîtă la numai 15-20 dyn/cm în prezența unei concentrații de $10^{-2}\%$ din primele; cu ultimele, valori minime de 30—35 dyn/cm se pot atinge cu concentrații de 10 — 100 ori mai mari.

Perfluorocompușii se utilizează ca agenți tensioactivi la polimerizarea în emulsie a tetrafluoroetilenei, pentru obținerea teflonului sau fluonului (politetrafluoroetilen). În acest scop se utilizează ca emulgator perfluorooctanoat de amoniu, într-o concentrație de 0,5% în raport cu emulsia de teflon.

O altă aplicație importantă a perfluorocompușilor obținuți electrolitic este aceea de constituent al așa numitei „ape ușoare", care este o spumă folosită la combaterea incendiilor cauzate de produsele petroliere. Spuma se răspîndește cu repeziciune pe suprafața combustibilului care arde, înăbușind flăcările; după dispariția lor, pe suprafața combustibilului se răspîndește un film de apă, care formează apoi un strat stabil de vapori ce previne reincendierea.

Cea mai importantă aplicație a acizilor perfluorocarboxilici și sulfonici constă în utilizarea ca substanțe inițiale în producerea de agenței de tratare a țesăturilor care să confere acestora proprietăți de respingere a apei (hidrofobie) și a uleiurilor (rezistență la murdărie). Utilizarea are la bază energia liberă superficială foarte coborîtă pe care o manifestă radicalii $-CF_3$ grupați în mănunchi pe o suprafață oarecare. Pentru definirea energiei libere superficiale se recurge la tensiunea superficială critică $\sigma_{cr}$ care corespunde tensiunii superficiale a unui lichid răspîndit pe un substrat sub formă de film continuu. Cu cît e mai joasă valoarea $\sigma_{cr}$ cu atît mai mică e energia liberă superficială și cu atît mai redusă este „udarea". Valoarea minimă cunoscută a lui $\sigma_{cr}$ este de 6 dyn/cm și corespunde grupărilor $-CF_3$ strîns înmănuncheate; grupările $-CF_2H$ au o valoare de 15 dyn/cm, grupările $-CF_2-$ din teflon 18 dyn/cm iar $-CH_2-$ din polietilenă 31 dyn/cm. Valoarea minimă de 6 dyn/cm nu este atinsă decît atunci cînd radicalul $-CF_3$ se găsește fixat pe un lanț perfluorocarbonat ce depășește o anumită valoare (v. tab. 6.16). Tabelul mai arată efectul negativ al prezenței unui singur atom de hidrogen (penultimul radical) și inutilitatea lanțului clorofluorocarbonat (cel din urmă).

*Tabelul 6.16*

**Efectul lungimii lanțului perfluorocarbonat și al structurii asupra capacității de respingere a uleiului (unități arbitrare)**

| Radicalul: | $-CF_3$ | $-C_2F_5$ | $-C_3F_7$ | $-C_5C_{11}$ | $-C_7F_{15}$ | $-C_9F_{19}$ | $-(CF_2)_7CF_2H$ | $-CF_2(CF_2CFCl)_3Cl$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Capacitatea de respingere a uleiului | 0 | 60 | 90 | 100 | 120 | 130 | 50 | 0 |

Tratarea țesăturii se face prin atașarea compusului perfluorocarbonat la gruparea care suferă ulterior polimerizarea (de exemplu acrilat, sau metacrilat). Prezența necondiționată a unor ingrediente păstrate secret de diverșii fabricanți contribuie la obținerea unor produse de calitate superioară.

### 6.6.4 ELECTRODEPUNEREA VOPSELELOR

Aplicarea vopselelor pe piese metalice prin electrodepunere, a căpătat o răspîndire largă în ultimii cîțiva ani grație beneficiilor pe care le aduce multor industrii, printre care în primul rînd trebuie menționate cele care implică finisarea și protejarea unor articole din oțel.

La vopsirea prin electrodepunere, piesa ce trebuie acoperită este scufundată într-o baie ce conține o vopsea hidrofilă potrivită și se leagă la unul din polii unei surse de curent continuu. Un electrod sau însăși cuva ce conține vopseaua se leagă la celălalt pol al sursei de curent. La trecerea curentului, depunerea filmului de vopsea pe piesa luată în lucru este indusă de reacția de electrod care are loc la interfața piesă metalică-vopsea apoasă. Cînd depunerea este completă, piesa poate fi scoasă din baie și clătită cu apă pentru a se îndepărta vopseaua apoasă aderentă. Vopseaua electrodepusă se caracterizează printr-o bună compacitate și constituie un film coalescent avînd o mare rezistență electrică. Spre deosebire de alte metode de aplicare, compoziția vopselei electrodepuse diferă de conținutul băii de electroliză.

În mod obișnuit se folosesc soluții apoase de rășini peliculogene (epoxidice, alchidice, acrilice etc.), ce conțin grupe carboxil a căror neutralizare cu baze cum sînt aminele, amoniacul sau hidroxizii alcalini este parțială (50 — 80%). În sistemul dispers astfel obținut sînt prezenți pigmenții și un solvent organic (alcool, cetonă, hidroxicetonă ș.a.), care stabilizează dispersia. Rășinile anionice de acest gen sînt greu solubile în apă dacă sînt sub formă acidă sau dacă numai o mică proporținue a grupelor carboxil este neutralizată.

Dacă dispersia este electrolizată, la anod are loc formarea unui depozit, care constă aproape în exclusivitate din rășina liberă de bază dacă anodul este un metal nobil sau pasiv sau din săpunul corespunzător rășinii dacă anodul este un metal activ. Prezența pigmenților, particule stabilizate în sistemul apos al rășinii nu afectează procesul de depunere; ei migrează electroforetic cu micelele de rășină la anod în filmul de rășină, depus electrolitic.

Dispersiile apoase ale vopselelor au concentrații de circa 10% sau o normalitate apropiată de 0,1 și sînt relativ bune conducătoare de electricitate. Tensiunea aplicată se situează între 100 și 500 V, iar principalele procese care pot avea loc sînt următoarele:

*La anod*: dizolvarea metalului și formarea săpunului corespunzător cu grupele anionice ale rășinii, fără degajare de oxigen. Deoarece săpunurile care se formează nu sînt autodispersabile, dizolvarea anodică a metalului distruge stabilitatea dispersiei, ceea ce se soldează cu depunerea rășinii; experimental se observă obținerea de depuneri de bună calitate, pe metale

active anodic, cum sînt zincul și cuprul. În general, dizolvarea metalului are loc în cantitate neglijabilă.

La anod mai poate avea loc și descărcarea grupelor carboxil ale rășinii, dar aceasta nu pare să explice dezvoltarea filmului, din cauza imobilității grupelor de carboxil în filmul coalescent. Dimpotrivă, ionilor $OH^-$, disponibili pe urma disocierii apei, nu li se impun asemenea limitări; descărcarea lor duce la degajarea oxigenului și la liberarea concomitentă a ionilor hidrogen pentru electroconductibilitatea prin film.

Alături de aceste procese, au loc și o serie de procese paralele, printre care trebuie menționate decarboxilări de tip Kolbe, dimerizări, polimerizări vinilice, care afectează legăturile duble din rășini sau simpla oxidare a componenților rășinii, inclusiv solvenții organici.

Trebuie să se menționeze că oricare din procesele de mai sus este responsabil pentru distrugerea stabilității dispersiei, astfel că indiferent de procesul anodic principal, electrodepunerea vopselelor se caracterizează printr-un bun randament de curent. Dezvoltarea filmului continuu are loc dacă rășina instabilizată devine coalescentă, ceea ce în condiții de tensiune constantă se observă printr-o scădere treptată a curentului pe măsură ce filmul se îngroașă. Unul din cele mai remarcabile aspecte ale proprietăților filmului de vopsea astfel depus îl constituie capacitatea sa de a obtrua cavitățile rămase după barbotarea gazului prin film.

*La catod* se înregistrează descărcarea cationului și a hidrogenului, ceea ce duce la o creștere de *p*H; dacă produșii de la catod se pot răspîndi în baie, modificarea de *p*H afectează compoziția băii și implicit desfășurarea procesului anodic. De aceea *p*H-ul este supus unui control riguros în cursul procesului de electrodepunere.

Toate vopselele electrodepuse existente în comerț sînt anionice, ceea ce înseamnă că agentul transportor (vehiculant) are natură acidă și, așa cum s-a menționat, este stabilizat în mediu apos prin formarea unei sări în urma neutralizării parțiale cu o bază. De aceea, la trecerea curentului electric prin baie, depunerea vopselei are loc la anod.

Vopsirea electrolitică este limitată printre altele la protecția unor piese care nu sînt încălzite peste 150°C. Procesul de electrodepunere și chiar stabilitatea dispersiei sînt perturbate de muți anioni simpli, mobili, cum sînt $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^-$ etc.

### 6.6.5 ELECTROCHIMIA ȘI FABRICAREA STICLEI

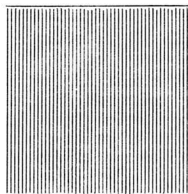
Proprietățile superficiale ale sticlei pot fi modificate prin încorporarea la mică adîncime, în masa sticloasă a unor metale printr-o modificare simplă a procesului de fabricare continuă după procedeul curgerii. În esență, procedeul curgerii constă în scurgerea unei panglici de sticlă topită pe suprafața unui metal în stare topită (de obicei staniu). Noul proces, electrochimic, constă în introducerea de ioni metalici în masa de sticlă, la o adîncime și concentrație controlate și reducerea în atmosferă de hidrogen a ionilor metalici, cînd se obține o dispersie de particule avînd diametrul mijlociu de aproximativ 400 Å. Sticla obținută este colorată și are excepționale proprietăți termo- și fotoreflectante.

Staniul topit pe care se scurge sticla topită este legat la catodul unei surse de curent continuu, iar un alt strat de metal topit (de obicei şi acesta tot staniu) condus pe suprafaţa sticlei ce se scurge, este legat la anodul sursei de curent. Metalul se ionizează la anod şi pătrunde în masa sticloasă, a cărei temperatură se menţine între 600 şi 750 °C pentru a o face îndeajuns de bună conductoare de electricitate. Un curent de 50 A sub o diferenţă de potenţial de 50 V, poate depune circa 25 μg de staniu pe $cm^2$ de sticlă.

Modificarea metalului anodic a temperaturii şi a intensităţii de curent permit obţinerea de sticle avînd diverse proprietăţi de transmisie a căldurii şi luminii. Procedeul este foarte rentabil, atît pentru fabricarea unor sticle speciale în cantitate restrînsă cît şi pentru linii tehnologice mari. S-au obţinut sticle avînd 3 culori diferite, cuprinse între bronz-cenuşiu şi bronz-arămiu şi a căror utilitate principală constă în limitarea cîştigului de căldură solară sau evitarea strălucirii soarelui în clădiri şi autovehicule.

## Bibliografie


1. A., Damjanovic. *Mechanistic Analysis of Oxygen Electrode Reaction*. Modern Aspects of Electrochemistry, **5**, 369, 1969
2. I., Drimuş, I., Adamache şi E., Ludoşan. *Inhibitori de coroziune*. Editura Tehnică Bucureşti, 1968
3. H., Eyring, D., Henderson şi W., Jost. Physical Chemistry, vol. IX *b*, Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970, cap. 6, 7, 8
4. L. E., Eberson şi N. L., Weinberg. *Organic Electrosynthesis*. Chem. Eng. News, 25 I 1971, p. 40
5. M., Fleischmann şi H. R., Thrisk. *Metal Deposition and Electrocristallization*. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **3**, 123, 1963
6. K. M., Gorbunova şi Iu. M., Polukarov. *Electrodeposition of Alloys*. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **5**, 249, 1967
7. A. T., Kuhn (ed.). Industrial Electrochemical Processes, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1971, cap. 2, 5, 11, 13
8. B. J., Piersma şi E., Gileadi, *The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Organic Fuels*. Modern Aspects of Electrochemistry, **4**, 47, 1966
9. J., Robin (ed.). *Introduction aux méthodes électrochimiques*. Masson, Paris, 1967, cap. 9
10. J. M., West. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. D. van Nostrand, London, 1965
11. *** The Chemical Rubber Co (ed.). Handbook of Chemistry and Physics, 50-th ed. (1969—70), Cleveland, Ohio



# PARTEA A TREIA

# CAPITOLE SPECIALE

# 7.

# ELECTROCHIMIA TOPITURILOR

Datorită proprietăţilor lor particulare, sărurile topite au atras atenţia lui D a v y şi F a r a d a y încă din prin 1833; cel din urmă a efectuat electrolize în săruri topite, relevînd electroconductibilitatea şi deci caracterul ionic al acestor lichide. Cu toată vechimea începutului, studiul sărurilor topite constituie un domeniu de cercetare relativ recent, din cauza dificultăţilor experimentale întîmpinate şi ale căror rezolvări nu au venit decît cu timpul.

Electrochimia topiturilor saline a dobîndit o importanţă crescîndă în ultimii ani, din cauza folosirii sărurilor topite ca electroliţi în unele pile galvanice şi ca medii de transfer de căldură în anumiţi reactori nucleari sau alte sisteme, în care proprietăţile de coroziune electrochimică se cer bine cunoscute, pentru a se evita efectele lor nefaste.

Studiul electrochimic în special şi cel fizico-chimic în general al topiturilor, prezintă o deosebită importanţă pentru elaborarea industrială a unor metale cum sînt aluminiul, alcalinele sau alcalino-pămîntoasele, ale căror potenţiale de depunere sînt mult mai negative decît al hidrogenului, ceea ce impiedică obţinerea lor prin electroliză în mediu apos.

Metode de obţinere bazate pe electroliza ignee au fost puse la punct sau sînt în curs de perfecţionare pentru metale ca Ti, Zr, Th, Ta ş.a.

Electroliza în topitură permite şi obţinerea de nemetale; astfel de exemplu, unica metodă industrială de preparare a fluorului o constituie electroliza fluorurii acide de potasiu topite. Aproape că nu există element al sistemului periodic, care să nu poată fi preparat prin electroliza topiturii unui compus propriu.

## 7.1 GENERALITĂŢI

Reţeaua ionică se poate destrăma nu numai prin intervenţia solventului, care învinge forţele coulombiene ce se manifestă între ionii reţelei, ci şi prin intervenţia căldurii, capabilă să distrugă ordinea din cristal şi să-l topească. Lichidul, care apare după topirea cristalului (sare sau oxid anorganic) posedă proprietăţi conductoare incomparabil mai bune decît soli-

dul corespunzător (v. tab. 7.1) şi se numeşte topitură salină, lichid ionic sau electrolichid pur. Cu titlu comparativ se trece şi conductivitatea soluţiei apoase saturate.

*Tabelul 7.1*

**Conductivitatea, λ a NaCl în stare topită, solidă şi în soluţie saturată**

| Starea fizică a NaCl | λ (Mho · $cm^{-1}$) |
|---|---|
| Solidă la 800 °C | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| Topită la 900 °C | 3,9 |
| Soluţie saturată, la 25 °C | 0,2513 |

*Tabelul 7.2*

**Temperaturile de topire (°C) ale unor săruri anorganice**

| Sarea | $T_t$ | Sarea | $T_t$ | Sarea | $T_t$ | Sarea | $T_t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $AgNO_3$ | 210 | $HgCl_2$ | 277 | AgBr | 434 | $CaCl_2$ | 646 |
| $HgBr_2$ | 238 | $NaNO_3$ | 310 | $PbCl_2$ | 501 | NaI | 651 |
| $LiNO_3$ | 254 | $KNO_3$ | 337 | $CdCl_2$ | 568 | KCl | 776 |
| $ZnCl_2$ | 275 | $PbBr_2$ | 373 | LiCl | 610 | NaCl | 808 |

Deşi stabili numai la temperaturi relativ indicate (v. tab. 7.2) electroliţii lichizi puri (sau lichidele ionice) au caracteristici fizico-structurale nu mult depărtate de cele ale apei (v. tab. 7.3) ; atît apa cît şi lichidele ionice sînt

*Tabelul 7.3*

**Comparaţie între cîteva proprietăţi fizico-structurale ale apei şi NaCl topite**

| Proprietatea | Apă (25°C) | NaCl, topită (850°C) |
|---|---|---|
| Coeficientul de vîscozitate (mpoise) | 8,95 | 12,5 |
| Indice de refracţie ($n^D$) | 1,332 | 1,408 |
| Coeficientul de difuzie ($cm^2s^{-1}$) | $3 \cdot 10^{-5}$ | $Na^+$ : $1,53 \cdot 10^{-4}$<br>$Cl^-$ : $0,83 \cdot 10^{-4}$ |
| Tensiunea superficială (dyn · $cm^{-1}$) | 72 | 111,8 |
| Densitate | ~1,00 | 1,539 |

incolore şi limpezi. Deosebirea fundamentală dintre ele se găseşte în proprietăţile electroconductoare ; topiturile saline au o conductivitate electrică cu vreo 8 ordine de mărime mai mare decît apa, dar de vreo 10 mii de ori mai mică decît a metalelor topite (conductori de specia *I* ; v. tab. 7.4).

*Tabelul 7.4*

**Conductivitatea electrică a apei, comparată cu aceea a unor lichide ionice**

| Substanța | $T$(°C) | $\lambda$ (Mho · cm$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 18 | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| LiCl topită | 710 | 6,221 |
| NaCl topită | 908 | 3,903 |
| KCl topită | 872 | 2,407 |
| Hg topit | 20 | $1,1 \cdot 10^{4}$ |
| Al topit | 700 | $9,9 \cdot 10^{4}$ |
| Ag topit | 1000 | $1,33 \cdot 10^{5}$ |

Elaborarea modelului corespunzător lichidelor ionice nu este o sarcină ușoară, deoarece uneori absența solventului în loc să simplifice lucrurile, mai degrabă le complică. Astfel, mișcarea dirijată a ionilor în prezența unui cîmp exterior, nu mai este „suportată" de solvent, așa cum se întîmplă la soluții și ionii de un fel, lipsiți de sfera de solvatare, jenează puternic ionii de semn contrar. Acestea sînt condițiile în care trebuie explicate și marea fluiditate și conductibilitate apreciabilă a lichidului care conține particule încărcate aflate în contact nemijlocit.

Un alt aspect al modelului lichidelor ionice este legat de transportul curentului. Dacă în soluțiile apoase mișcarea relativă a ionilor și mobilitatea lor diferită crează un gradient de concentrație și o difuzie care echilibrează migrația ionilor, la topiturile saline aceasta este imposibil de imaginat, tocmai din cauza lipsei unui mediu de referință (cum este de exemplu apa în soluțiile apoase). Este dificilă înțelegerea noțiunii de număr de transport în absența mediului de referință; orice mișcare determinată a unui ion, în raport cu altul, afectează situația din toată masa de lichid. De aceea, teoria numerelor de transport în electroliții lichizi trebuie să se deosebească de aceea întîlnită la soluțiile apoase sau neapoase.

În al treilea rînd, există problema perechilor ionice și a complecșilor care se pot forma din acestea; grație solventului, individualitatea lor este asigurată în soluții. Dimpotrivă, în electroliții puri topiți, ionul de referință este înconjurat de o serie de ioni cu sarcină contrară și este imposibil să se distingă care din ei formează la un moment dat o pereche (asociat) cu ionul de referință și care joacă rolul de vecin. Absența solventului pune sub semnul întrebării însăși noțiunea de complex în topiturile de săruri pure sau oxizi puri.

## 7.2. MODELE ALE LICHIDELOR IONICE SIMPLE

Structura lichidelor ionice simple, ca de fapt orice teorie asupra stării lichide, poate fi mai ușor înțeleasă dacă se raportează la starea fizică de la care se obține lichidul. Sînt două posibilități după cum lichidul se consideră format prin topirea cristalului ionic sau în urma condensării vaporilor ionici.

Bazîndu-ne pe proprietatea lichidelor de a nu avea formă proprie și de a se modela după profilul vasului în care sînt conținute, am fi tentați să credem că electroliții lichizi nu posedă o structură. Supunînd însă electrolitul lichid la un examen roentgenografic sau neutronografic (L e v y, D a n f o r d, 1964) se stabilesc următoarele două fapte: în primul rînd că distanța interionică din lichid este comparabilă cu distanța interionică din cristal (v. tab. 7. 5) și în al doilea rînd că ordinea se menține și în lichidul ionic, dar numai pînă la distanțe mai scurte, măsurînd cîteva zecimi de nm (fig. 7.1).

*Tabelul 7.5*

**Distanțe interionice și numere de coordinare *NC* în cristale și topiturile ionice corespunzătoare**

| Sarea | Cristal la temp. de topire | | Sarea topită | |
|---|---|---|---|---|
| | $r$ (nm) | *NC* | $r$ (nm) | *NC* |
| LiCl | 0,266 | 6 | 0,247 | 4,0 |
| LiBr | 0,285 | 6 | 0,268 | 5,2 |
| LiI | 0,312 | 6 | 0,285 | 5,6 |
| NaI | 0,335 | 6 | 0,315 | 4,0 |
| KCl | 0,326 | 6 | 0,310 | 3,7 |
| CsCl | 0,357 | 6 | 0,353 | 4,6 |
| CsBr | 0,372 | 6 | 0,355 | 4,6 |
| CsI | 0,394 | 6 | 0,385 | 4,5 |

Tabelul 7.6 conține variațiile relative de volum înregistrate la topirea unor săruri minerale. Aparent, datele acestui tabel sînt contradictorii cu acelea din tabelul 7.5, conform cărora, topirea trebuie să se soldeze cu o ușoară contracție de volum. În realitate, lucrurile se explică prin conductibilitatea mult mărită a lichidelor ionice (v.tab.7.1), care implică și o mobilitate mult mai mare a ionilor în stare topită decît în cristal. Pen-

*Tabelul 7.6*

**Variația de volum cauzată de topirea unor săruri anorganice**

| Sarea | + ΔV (%) |
|---|---|
| NaCl | 25 |
| NaF | 24 |
| NaI | 19 |
| KCl | 17 |
| KBr | 17 |
| KI | 16 |
| RbCl | 15 |
| $CdCl_2$ | 20 |
| $CdBr_2$ | 28 |
| $NaNO_3$ | 11 |

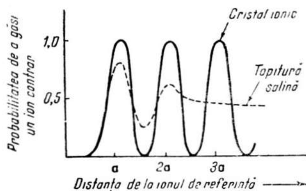



Fig. 7.1. Ordinea „la mare distanță" din cristalele ionice comparată cu ordinea „la mică distanță" din lichidele ionice.

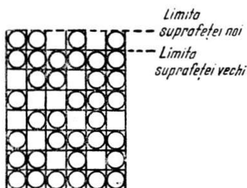



Fig. 7.2. Defectele Schottky se produc prin deplasarea ionilor din zona de volum în cea superficială a cristalului.

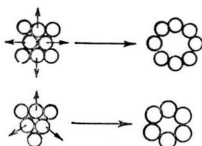


Fig. 7.3. Formarea golurilor.



Fig. 7.4. Formarea golurilor este asociată cu fluctuaţii locale de densitate.

tru că mobilitatea ionilor se bazează pe o suită de etape constînd din salturi în zone sau regiuni în care există un gol ionic (v. secţ. 3), se înţelege de ce starea lichidă necesită un volum liber (cu zone vacante) mult mai mare decît cristalul ionic. La unele cristale ionice care au o structură cristalină mai puţin compactă, cum ar fi de exemplu halogenurile de Ca, Sr şi Ba, variaţia de volum este de numai circa 20% din valoarea înregistrată la halogenurile alcaline, mai compacte.

După modul diferit de a explica apariţia spaţiilor libere din lichid, se disting două modele şi anume, modelul vacanţelor şi modelul golurilor.

Cel mai simplu model este cel imaginat de Frenkel şi dezvoltat de Stillinger şi poartă numele de modelul de cuasi-reţea sau modelul vacanţei ionice, care conţine aşa numitele defecte Schottky*. Defectele Schottky se produc prin îndepărtarea unor ioni din zona de volum a cristalului spre zona sa superficială. Transferul de ioni este însoţit de o expansiune a cristalului (fig. 7.2).

Defectele Schottky se înmulţesc cu creşterea temperaturii, iar dimensiunile lor sînt comparabile cu dimensiunile ionilor pozitivi din reţea; structura reţelei de origine exercită un efect constrictiv în acest sens.

Spre deosebire de modelul vacanţelor, modelul golurilor, propus de Fürth, constituie o emancipare de sub tutela reţelei — părinte; dimensiunile şi dispunerea golurilor în masa topiturii sînt variabile cu direcţia. Formarea golurilor este un efect al mişcării dezordonate a ionilor (agitaţie termică), iar dimensiunile golurilor sînt şi ele neregulate, depinzînd de mărimea deplasării relative a ionilor (fig. 7.3). O descriere echivalentă a formării golurilor, face apel la fluctuaţiile locale de densitate, după cum se vede în fig. 7.4; acelaşi volum $V$ conţine un număr mai mic de particule după formarea golului.

### 7.2.2 MODELE PORNIND DE LA STAREA GAZOASĂ

Trecerea din starea gazoasă în stare lichidă corespunde unei reduceri considerabile a libertăţii de mişcare a moleculelor. În stare gazoasă, fiecărei molecule în mişcare îi stă la dispoziţie întregul spaţiu în care este con-

* V. de exemplu, secţ. 1.3.10 din *Chimia fizică* de L. Oniciu şi I. Zsako. Editura tehnică, Bucureşti, 1968.

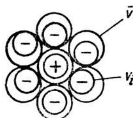



Fig. 7.5. Volumul liber și volumul propriu al ionilor.

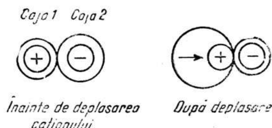



Fig. 7.6. Caja particulei care se deplasează înregistrează o expansiune, iar caja particulei vecine o concentrare.

ținut gazul. În stare lichidă, vecinii imediați ai unei particule oarecare jenează libertatea de mișcare a acesteia, obligînd-o să petreacă majoritatea timpului în caja creată de vecini.

Modelul de cajă se lovește de o serie de dificultăți, deoarece este incapabil să explice proprietățile de transport ale lichidelor, care presupun migrarea particulei de la o cajă la alta; apoi, menținerea unor particule în cajele lor, pledează pentru o ordine mult mai pronunțată a stării lichide decît lasă să se întrevadă variația de entropie experimentală ce însoțește topirea; în sfîrșit, modelul de cajă nu poate explica expansiunea ce însoțește topirea. Singura explicație pe care o poate da teoria, este aceea a îndepărtării ionilor unul de celălalt în cursul topirii, ceea ce desigur trebuie să antreneze creșterea distanțelor interionice, ceea ce infirmă experiența (v. tab. 7.5).

Dificultățile inerente acestui model au fost înlăturate de C o h e n și T u r n b u l l, care au elaborat modelul volumului liber al lichidului. Conform acestei teorii, lichidului îi revine volumul liber $v_l$:

$$v_l = \bar{v} - v_i \tag{7.1}$$

unde $\bar{v}(= V/N)$ este volumul mediu ce stă la dispoziția particulelor iar $v_i$ volumul particulei considerate ca sferă incompresibilă (fig. 7.5). Volumul liber $v_l$ este distribuit între cele $N$ particule conținute în volumul total $V$, dar nu în mod egal ci statistic ($N_1$ particule obțin $v_1$, $N_2$ particule fracțiunea de volum $v_2$ etc.). Se observă că în această teorie, volumul liber nu este o proprietate a particulei, iar forțele termice sînt responsabile pentru distribuția statistică a volumelor libere.

Pentru a se explica proprietățile de transport, se acceptă variabilitatea cajelor; particula care se deplasează înregistrează o expansiune a cajei, iar particulele învecinate o contractare, astfel ca energiile asociate variațiilor de volum libere să se compenseze mutual (fig. 7.6).

## 7.3 FENOMENE DE TRANSPORT ÎN ELECTROLIȚI LICHIZI

Absența solventului constituie o sursă de simplificare a unor aspecte legate de fenomenele de transport în topiturile saline. Astfel de exemplu în electroliții lichizi puri nu se observă modificări de concentrație, care să determine gradienți de concentrație; prin urmare în aceștia, difuzia netă lipsește.

O altă consecință a absenței solventului o constituie constanța cîmpului de acțiune interionic; s-a văzut că la soluțiile apoase interacțiunea ion-ion era o mărime variabilă dependentă de concentrația solvatului.

### 7.3.1 AUTODIFUZIA ŞI VÎSCOZITATEA TOPITURILOR SALINE

Inexistența solventului și cerința de a se respecta principiul electroneutralității fac imposibilă difuzia netă în electroliți puri. Folosind însă radioizotopi, se poate pune în evidență fenomenul de autodifuzie, adică difuzia unor specii chimice identice, dar avînd compoziție izotopică diferită. Introducerea în halogenura $MX_n$, topită, a compusului $M^*X_n$, care conține izotopul radioactiv $M^*$, permite determinarea vitezei de diseminare a radioizotopului și în final, a coeficientului de difuzie al lui în topitură. Principiul electroneutralității nu este afectat, chiar dacă difuzia ionilor de sodiu radioactiv este cauzată de un gradient de concentrație al acestora, deoarece, din punct de vedere chimic, izotopul radioactiv nu se distinge de cel inactiv. Tabelul 7.7 conține valorile coeficienților de difuzie ai unor radioizotopi în topituri saline.

**Coeficienți de difuzie a unor ioni radioactivi** *Tabelul 7.7*

| Sarea topită | Izotopul difuzat | $t$(°C) | $D^*$(cm² s⁻¹) |
|---|---|---|---|
| NaCl | $^{22}Na^+$ | 840 | $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ |
| | $^{36}Cl^-$ | 840 | $6{,}7 \cdot 10^{-5}$ |
| CsCl | $^{134}Cs^+$ | 670 | $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| | $^{36}Cl^-$ | 670 | $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ |
| $ZnCl_2$ | $^{65}Zn^{2+}$ | 600 | $0{,}6 \cdot 10^{-5}$ |
| | $^{36}Cl^-$ | 600 | $0{,}4 \cdot 10^{-5}$ |
| $BaCl_2$ | $^{140}Ba^{2+}$ | 1 000 | $1{,}84 \cdot 10^{-5}$ |
| | $^{36}Cl^-$ | 1 000 | $2{,}99 \cdot 10^{-5}$ |

Coeficientul de autodifuzie este dependent de temperatură într-o formă exponențială:

$$D^* = D_0^* \, exp\,(-E_D^{\neq}/RT), \tag{7.2}$$

unde $D_0^*$ este valoarea de zero și este puțin variabilă de la o substanță la alta, iar $E_D^{\neq}$ energia de activare a autodifuziei (v. tab. 7.8).

*Tabelul 7.8*

**Energiile de activare și valorile factorului preexponențial $D_0^*$ din ecuația (7.2), pentru difuzia unor ioni radioactivi în halogenurile alcaline și alcalino-pămîntoase.**

| Sare topită / ion radioactiv | $D_0^*$ (cm² s⁻¹) | $E_D^{\neq}$ (kcal · mol⁻¹) | Domeniul de temp. (°C) |
|---|---|---|---|
| $NaCl/^{22}Na^+$ | 2,1 | 7,14 | 820 – 1 020 |
| $NaCl/^{36}Cl^+$ | 1,9 | 7,43 | 826 – 1 035 |
| $CaCl_2/^{45}Ca^{2+}$ | 0,38 | 6,13 | 783 – 1 004 |
| $CaCl_2/^{36}Cl^-$ | 1,9 | 8,86 | 787 – 1 019 |
| $SrCl_2/^{89}Sr^{2+}$ | 0,21 | 5,38 | 921 – 1 120 |
| $SrCl_2/^{36}Cl^-$ | 0,77 | 6,88 | 912 – 1 157 |
| $BaCl_2/^{140}Ba^{2+}$ | 0,64 | 8,96 | 994 – 1 207 |
| $BaCl_2/^{36}Cl^-$ | 2,0 | 9,48 | 993 – 1 203 |

Vîscozitatea electroliților topiți variază cu temperatura într-un mod asemănător cu variația termică a autodifuziei. La electroliți lichizi simpli, neasociați, coeficientul de vîscozitate $\eta$ depinde de temperatură în felul următor:

$$\eta = \eta_0 \, exp \, (+ E_\eta^{\neq}/RT), \tag{7.3}$$

unde $E_\eta^{\neq}$ este energia de activare a scurgerii vîscoase, iar $\eta_0$ este o mărime analoagă lui $D_0^*$ ; deosebirea față de ecuația (7.2) constă în semnul exponențialei. În tabelul 7.9 sînt date vîscozitățile și energiile de activare $E_\eta^{\neq}$ ale unor electroliți simpli topiți.

*Tabelul 7.9*

**Vîscozități și energii de activare $E_\eta^{\neq}$ ale unor electroliți topiți**

| Sare | $\eta$ (cpoise) | $t$(°C) | $E_\eta^{\neq}$ (kcal/mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| NaCl | 1,05 | 900 | 9,1 |
| NaBr | 1,43 | 755 | 8,0 |
| KCl | 1,51 | 773 | 7,8 |
| KBr | 1,57 | 730 | 7,5 |
| AgCl | 1,66 | 600 | 2,9 |
| AgBr | 2,27 | 600 | 3,1 |
| $PbCl_2$ | 2,75 | 550 | 6,7 |
| $PbBr_2$ | 2,98 | 600 | 6,2 |
| $CdCl_2$ | 2,31 | 600 | 4,0 |
| $CdBr_2$ | 2,61 | 600 | 4,5 |

### 7.3.2 CONDUCTIBILITATEA ELECTROLIȚILOR LICHIZI PURI

Conductibilitatea electrolitică a sărurilor topite este proprietatea de transport cea mai ușor măsurabilă. Studiul conductibilității electrice prezintă o mare importanță teoretică, deoarece permite elucidarea genului de legături interatomice din moleculă. De asemenea trebuie relevată și importanța sa practică, în cadrul eforturilor de îmbunătățire a randamentelor din celulele de electroliză în topitură. Referitor la cel de al doilea aspect, trebuie spus că în general o bună conductibilitate electrică permite mărirea distanței interelectrodice și prin aceasta ameliorarea randamentului de curent al electrolizei. Pe de altă parte, în condiții identice, o conductibilitate mai ridicată favorizează densități de curent ridicate și implicit productivități mai mari ale celulei de electroliză.

Conductibilitățile echivalente ale unor cloruri topite sînt date în tabelul 7.10; linia frîntă separă clorurile covalente de cele ionice, reflectată pregnant de ordinile de mărime diferite ale lui $\Lambda$. Din datele tabelului 7.10 se degajă următoarele două concluzii: conductibilitatea echivalentă

**Conductibilitatea echivalentă (Mho. cm²) a unor cloruri topite la temperaturi apropiate de $T_t$**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl, $\sim 10^{-6}$ | | | | | |
| LiCl, 166 | $BeCl_2$, 0,086 | $BCl_3$, 0 | $CCl_4$, 0 | | |
| NaCl, 133,5 | $MgCl_2$, 28,8 | $AlCl_3$, $15 \cdot 10^{-6}$ | $SiCl_4$, 0 | $PCl_5$, 0 | |
| KCl, 103,5 | $CaCl_2$, 51,9 | $ScCl_3$, 15 | $TiCl_4$, 0 | $VCl_4$, 0 | |
| RbCl, 78,2 | $SrCl_2$, 55,7 | $YCl_3$, 9,5 | $ZrCl_4$ 0 | $NbCl_5$, $2 \cdot 10^{-7}$ | |
| CsCl, 66,7 | $BaCl_2$, 64,6 | $LaCl_3$, 29 | $HfCl_4$ 0 | $TaCl_5$, $3 \cdot 10^{-7}$ | $MoCl_5$, $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ |
| | | | | | $WCl_6$ $2 \cdot 10^{-6}$ |
| | | | $ThCl_4$, 16 | | $UCl_4$, 0,34 |

scade pe măsură ce raza ionică a cationului crește, ceea ce s-ar putea atribui unei paralele micșorări de mobilitate *1* și, atunci cînd se trece de la clorura unui element situat într-o grupă inferioară spre clorurile elementare din grupele superioare, *2.* Referitor la prima concluzie, se vede că în seria clorurilor alcalino-pămîntoase conductibilitatea electrică variază invers, crescînd de la $BeCl_2$ spre $BaCl_2$. Factorul esențial care influențează conductibilitatea acestor halogenuri este acțiunea polarizantă a cationului $M^{2+}$, cu atît mai pronunțată cu cît $r_{M^{2+}}$ este mai mică ; o acțiune polarizantă se soldează cu atenuarea caracterului ionic. Considerații oarecum analoage se pot face pe seama conductibilității clorurilor $M^{III}Cl_3$, deși $YCl_3$ este mai puțin conductibil decît $ScCl_3$. O variație cu totul originală a conductibilității în funcție de temperatură se observă la $AlCl_3$. După cum se vede pe figura 7.7 pe măsura apropierii de temperatura de topire, $\lambda$ crește brusc, după care scade pînă aproape de zero la temperatura de topire, după care crește din nou lent. Acest fenomen se poate explica prin trecerea $AlCl_3$ de la o structură aproape pur moleculară (lichid), la una cu un caracter ionic destul de pronunțat (solid) ; trecerea este însoțită de o puternică variație de volum.

La studiul conductibilității sărurilor topite trebuie luată în considerare vîscozitatea $\eta$ a topiturii și legătura dintre $\lambda$ și $\eta$. Deoarece vîscozitatea influențează negativ mișcarea ionilor în topitură, rezultă că topiturile avînd o mare vîscozitate vor fi și slab electroconductoare.

La sărurile pentru care există destule date asupra lui $\Lambda$ și $\eta$, se poate verifica relația simplă a lui F r e n k e l (care se aseamănă cu regula lui W a l d e n, v. secț. 3) :

$$\Lambda^n \eta = constant, \tag{7.4}$$

unde $n$ este o constantă dependentă de natura sării, și care se determină din dependența conductibilității de temperatură. Tabelul 7.11 conține valorile lui $n$ determinate experimental pentru cîteva săruri (K a r p a ș e v și S t r o m b e r g).

λ
Solid
Lichid
180°C
T

Fig. 7.7. Variația conductivității $AlCl_3$ în preajma temperaturii de topire

**Valorile lui $n$ din relația $\Lambda^n \eta = const.$ pentru cîteva săruri topite**

| Sarea: | KBr | KI | NaI | CuCl | $CaCl_2$ | $CdCl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$: | 2,81 | 2,28 | 3,40 | 4,46 | 1,86 | 1,86 |

Măsurarea conductibilității electrice a topiturilor se face de obicei în vas de platină, care servește în același timp și ca electrod. Celălalt electrod se fixează în centrul vasului printr-un orificiu practicat în capacul vasului de platină. Capacitatea vasului de platină se determină cu ajutorul unei topituri a cărei $\lambda$ se cunoaște foarte bine. Vasul de conductibilitate poate fi confecționat și din alte materiale cum ar fi grafit, ceramică, azotură de bor etc.

Ca și în cazul celorlalte mărimi de transport și conductibilitatea echivalentă multor topituri de electroliți puri variază exponențial cu temperatura, după expresia:

$$\Lambda = \Lambda_0 exp - (E_{\Lambda}^{\neq}/RT). \tag{7.5}$$

### 7.3.3 NUMERE DE TRANSPORT ÎN ELECTROLIȚI TOPIȚI

Numerele de transport $t_-$ și $t_+$ ale speciilor anionice și respectiv cationice dintr-un electrolit topit pur, se exprimă în modul cunoscut:

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad \text{și} \quad t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}.$$

Pentru determinarea lor se efectuează electroliza topiturii în anumite condiții. Să presupunem, de exemplu, că într-un tub în formă de $U$ se găsește topitura sării MX, în care se găsesc introduși electrozi de metal M, legați la o sursă de curent continuu, Ac (fig. 7.8). Dacă prin circuit s-a scurs cantitatea de electricitate de $1F$, la catod se va depune 1 echivalent gram de ioni $M^+$, iar la anod se va dizolva cantitatea echivalentă de ioni $M^+$, astfel că, în sistem, cantitatea totală de ioni $M^+$ a rămas neschimbată. Trecerea curentului prin sistem a creat, lîngă catod, un exces de anioni, iar în preajma anodului un exces de cationi. Dezechilibrarea electroneutralității soluției determină apariția unui cîmp, care la rîndul său va pune în mișcare ionii topiturii, pentru ca electroneutralitatea să fie restabilită. Mișcarea ionilor nu se va solda cu modificarea concentrației în spațiile anodic și catodic, ci cu o creștere a masei de electrolit topit la anod (v. fig. 7.8). Din cauza gravitației, nivelele în cele două ramuri nu vor rămîne diferite și se vor egaliza, ingreunînd determinările. Se încearcă evitarea acestui neajuns prin introducerea unei membrane poroase la mijlocul tubului (fig. 7.8) sau prin folosirea unui aparat de genul celui schițat în fig. 7.9. Ambele soluții sînt criticate însă; cea dintîi pentru că ar introduce perturbări hidrodinamice în scurgerea lichidului, iar a doua

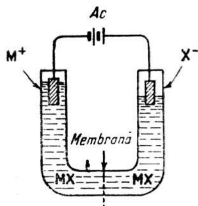



Fig. 7.8 Electoliza sării topite MX

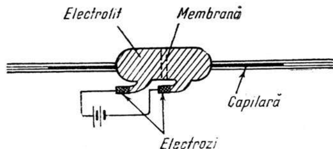



Fig. 7.9 Aparat conceput pentru a evita efectul gravitației la determinarea numerelor de transport în topituri saline.

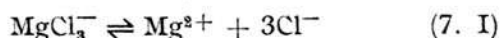
pentru că este asociată cu mișcarea întreruptă, și nu continuă, a topiturii în capilară.

Mișcarea lichidului dinspre compartimentul catodic spre cel anodic poate fi urmărită cu ajutorul trasorilor radioactivi.

Tabelul 7.12 conține cîteva numere de transport $t_+$ determinate în săruri topite.

În amestecurile de săruri topite transportul curentului de către o specie dată de ioni nu este urmat în mod necesar de descărcarea pe catod; majoritatea curentului poate fi transportată de un tip de ioni, iar ionul care se descarcă pe electrozi poate fi de alt tip, depunerea depinzînd de potențialul de descărcare al ionului.

În cazul cel mai simplu, al electrolizei clorurilor alcaline sau alcalino-pămîntoase, la transportul curentului și la descărcarea pe electrozi participă aceiași ioni. Dar la electroliza unor săruri complexe, cum ar fi $KMgCl_3$, majoritatea curentului catodic este transportată de $K^+$ pe cînd ionilor $Mg^{2+}$ le revine o fracțiune mult mai mică, deoarece $t_{K^+} = 0{,}70$, iar $t_{Mg^{2+}} = 0{,}14$; la electroliza $KMgCl_3$, pe catod se descarcă $Mg^{2+}$ iar pe anod $Cl^-$. Determinările de numere de transport în topitura de carnalită ($KMgCl_3$) sugerează existența a mici cantități de ioni complecși $MgCl_3^-$, care participă și ei la transportul curentului anodic. Deoarece ei provin din ionii simpli $Mg^{2+}$ și $Cl^-$, echilibrul:



$$MgCl_3^- \rightleftharpoons Mg^{2+} + 3Cl^- \quad (7.\ I)$$

va fi deplasat spre dreapta pe măsură ce se desfășoară electroliza.

Prezența unor oxizi dizolvați în sarea topită, complică și mai mult mecanismul transportului curentului. Un interes practic deosebit prezintă cazul sistemului criolită-oxid de aluminiu ($Na_3AlF_6 + Al_2O_3$).

În rețeaua cristalină a criolitei există ionii octaedrici $AlF_6^{3-}$ și $Na^+$, iar legă-

*Tabelul 7.12*

**Numere de transport $t_+$ determinate în cîteva topituri saline**

| Sarea | $t_+$ |
|---|---|
| $LiNO_3$ | 0,84 |
| $NaNO_3$ | 0,71 |
| $AgNO_3$ | 0,72 |
| NaCl | 0,87 |
| KCl | 0,77 |
| AgCl | 0,54 |

tura dintre $Al^{3+}$ şi $F^-$ este mai trainică decît cea dintre $Na^+$ şi $F^-$. Caracterul parţial ionic al legăturii Al-F, facilitează disocierea ionului complex $AlF_6^{3-}$ în ionii simpli $Al^{3+}$ şi $F^-$ :



$$AlF_6^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^- \qquad (7. II)$$

În nodurile reţelei $Al_2O_3$ se găsesc numai ionii $Al^{3+}$ şi $O^{2-}$. De aceea, la dizolvarea $Al_2O_3$ în criolită topită, în soluţie diluată, se vor găsi ioni $Al^{3+}$ şi $O^{2-}$, ceea ce este atestat şi de măsurători crioscopice.

Prin creşterea concentraţiei aluminei, în urma puternicei interacţiuni dintre ionii $Al^{3+}$ şi $O^{2-}$, în topiturile alumo — criolitice se formează, în cantităţi determinate, şi ioni complecşi de tipul $AlO_2^-$ şi $AlO^+$ ; ei se găsesc în echilibru cu ionii simpli $Al^{3+}$ şi $O^{2-}$ :



$$AlO_2^- \rightleftharpoons Al^{3+} + 2O^{2-} \qquad (7. III)$$



$$AlO^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + O^{2-} \qquad (7. IV)$$

Astfel, în cazul general, topitura de $Al_2O_3 + Na_3AlF_6$ conţine ionii $Al^{3+}$, $Na^+$, $F^-$ şi $O^{2-}$, precum şi $AlF_6^{3-}$, $AlO_2^-$ şi $AlO^+$ care după stabilirea cîmpului electric, participă la transportul curentului. Fracţiunea ce revine fiecărui ion este determinată de mobilitatea, sarcina şi concentraţia sa. În principal, curentul va fi transportat de ionii $Na^+$, $F^-$ şi $AlF_6^{3-}$ şi se descarcă, conform potenţialelor de depunere, numai ionii $Al^{3+}$ şi $O^{2-}$. Din acest motiv echilibrele ionilor complecşi se vor deplasa spre dreapta.

În urma migrării ionilor spre electrozi şi datorită descărcării unora din ei, compoziţia catolitului se va modifica faţă de cea a anolitului. Astfel, în special în urma transferului spre catod a ionilor $Na^+$ şi a descărcării ionilor $Al^{3+}$ şi a migrării din spaţiul catodic a anionilor $AlF^{6-}$, $F^-$ şi $O^{2-}$, catolitul se imbogăţeşte în ioni $Na^+$. Corespunzător, în urma migrării spre anod a ionilor $AlF_6^{3-}$ şi $F^-$, a descărcării anodice a ionilor $O^{2-}$ şi a părăsirii acestui spaţiu de către cationii $Al^{3+}$ şi $Na^+$, anolitul se va îmbogăţi în ionii $AlF_6^{3-}$ şi $F^-$.

Distanţa mică dintre anod şi catod în celula de electroliză industrială, absenţa diafragmei şi puternica circulaţie a electrolitului cauzează egalarea compoziţiei acestuia şi în condiţii normale de lucru, creşterea concentraţiei ionilor $Na^+$ (la catod) şi a ionilor $AlF_6^{3-}$ şi $F^-$ (la anod) nu poate avea loc. Dar dacă spaţiul catodic se separă de cel anodic printr-o diafragmă, deosebirea dintre catolit şi anolit este observabilă.

Relaţia liniară $\lg \lambda = A - \frac{B}{T}$, unde $A$ şi $B$ sînt constante, şi care provine de la ecuaţia (7.4), a putut fi verificată şi la amestecuri de săruri topite (fig. 7.10).

În anumite cazuri, se poate folosi următoarea relaţie dintre conductivitatea $\lambda$ a amestecului şi conductivităţile $\lambda_1$ şi $\lambda_2$ ale componenţilor prezenţi în topitură cu fracţiile molare $x_1$ şi respectiv $x_2$:

$$\lambda = x_1\lambda_1 + x_2\lambda_2. \qquad (7.5)$$

Relaţia presupune disocierea completă şi neperturbată a sărurilor componente ale amestecului şi aditivitatea volumelor molare.

Adaosul de alte fluoruri, cum ar fi $CaF_2$ la topitura de criolită + alumină, nu modifică, în principiu, mecanismul electrolizei. Prin dizolvarea

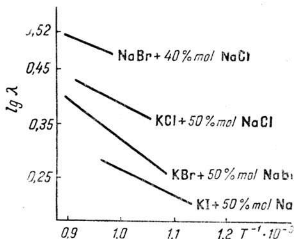



Fig. 7.10. Variația lg λ în funcție de $T^{-1}$ la cîteva amestecuri binare de halogenuri.

$CaCl_2$, aceasta generează ionii suplimentari $F^-$ și $Ca^{2+}$, care participă la transportul curentului în celula de electroliză. În mod analog se comportă și alte săruri care conțin fluor ($MgF_2$, $AlF_3$, NaF, LiF).

Sub acțiunea cîmpului electric constant, în topitură migrează nu numai ioni, ci și particule solide, care adsorb la suprafața lor ioni pozitivi sau negativi (electroforeză). Electroforeza, destul de bine studiată în soluție apoasă, este aproape complet nestudiată în topitură.

Diverși autori au efectuat unele cercetări asupra cataforezei particulelor de MgO încărcate pozitiv în topitura de $MgCl_2$, KCl și NaCl, cu scopul de a stabili cauzele formării pe suprafața catozilor de fier din băile de magneziu, a unei pelicule pasive de oxid. Viteza de mișcare, $v$, a particulelor solide sferice, în timpul electroforezei se determină cu ajutorul relației:

$$v = \frac{\zeta D E_B}{6\pi\eta l}, \qquad (5.115)$$

unde $\zeta$ este potențialul electrocinetic; $D$ — constanta dielectrică; $E_B$ — — căderea de potențial; $\eta$ — vîscozitatea lichidului, iar $l$ — distanța dintre electrozi.

Luînd în considerare această relație, rezultă că viteza de mișcare a particulelor solide în cîmpul electric este cu atît mai mare cu cît $\zeta$ este mai mare, pentru $D, E_B$ $\eta$ și $l$ constante, și cu atît mai mică cu cît este mai mare vîscozitatea topiturii și distanța dintre electrozi.

Cercetarea cataforezei MgO s-a efectuat la 750°C și la diferențe de potențial mai mici decît diferența de potențial de descompunere a $MgCl_2$. Pe suprafața catozilor de fier se formează întotdeauna un strat de oxid a cărui desime și grosime depind de tensiunea aplicată la electrozi. Astfel, la tensiuni cuprinse între 0 și 1 V, pe catod se obține un strat foarte subțire de oxid; la 1,5 V pe catod se depune un strat de oxid mult mai dens, a cărui masă medie este 0,0053 g/cm². La tensiunea de 2 V, masa stratului de oxid este de 0,246 — 0,505 g/cm²; creșterea tensiunii intensifică procesul de cataforeză și în consecință stratul de oxid de pe catod crește.

## 7.4 POTENŢIALE DE ELECTROD ÎN TOPITURI

Potenţialul de electrod metal-topitura sării metalului este măsurat de diferenţa dintre potenţialele chimice ale ionului în reţeaua cristalină a metalului şi în topitura sării.

Deocamdată în electrochimia sărurilor topite nu există un electrod de referinţă unanim admis, aşa cum există pentru soluţiile apoase electrodul de hidrogen. De aceea în topituri nu există încă nici potenţiale de electrod unanim acceptate. Dar necesităţile ştiinţifice, precum şi cele practice au impus compararea potenţialelor de electrod din diversele sisteme de săruri topite, ceea ce a dus la obţinerea de valori care diferă, la acelaşi sistem, după electrodul de referinţă ales. Dacă se alege acelaşi electrod de referinţă potenţialele se pot calcula şi compara fără mari dificultăţi. Marele număr al electrozilor de referinţă complică însă mult problema atît practic cît şi ştiinţific. De aceea, în perspectiva viitoarelor cercetări în electrochimia topiturilor, adoptarea unui electrod de referinţă trebuie să rămînă în atenţia oamenilor de ştiinţă.

O reprezentare aproximativă asupra mărimilor relative ale potenţialelor, precum şi asupra seriilor electrochimice, privind metalele cît şi nemetalele în săruri topite, se poate obţine pe baza potenţialelor de descompunere. Valori mult mai precise dau însă cercetările potenţiometrice, relativ recente.

### 7.4.1 PROPRIETĂŢILE ELECTROZILOR DIN TOPITURI SALINE CLASIFICAREA ELECTROZILOR

Studiul proprietăţilor electrozilor este direct legat de elucidarea funcţiilor lor electrodice, adică a dependenţei potenţialului de natura ionilor care-l determină, temperatură, presiune, compoziţia fazei gazoase şi condensate. Această dependenţă este strîns legată de procesele de electrod care au loc la transformarea energiei chimice în energie electrică în semielementul galvanic dat precum şi de starea electrodului la echilibru.

Clasificarea electrozilor se poate face în funcţie de natura ionilor în raport cu care sînt reversibili. Pe baza acestui criteriu, distingem electrozi reversibili în raport cu ioni pozitivi, reversibili în raport cu ioni negativi şi electrozi cu funcţie de electrod mixtă.

În cea dintîi categorie intră electrozii metalici înconjuraţi de topitura care conţine ionii metalului dat la o concentraţie oarecare, precum şi electrozii cu membrană, reversibili în raport cu ionii metalelor alcaline. Din a doua categorie fac parte electrozii de halogen, de oxigen (sau aer) şi cîţiva electrozi refractari, funcţionînd ca electrozi de oxigen. Electrozii avînd funcţia de electrod mixtă sînt reversibili atît în raport cu ioni pozitivi cît şi negativi. Aceştia sînt constituiţi dintr-un fir de metal care nu trimite ioni proprii în topitură şi servesc doar ca transmiţători de electroni. Asemenea electrozi se realizează cu Pt, Au, W, Mo, precum şi cîteva materiale refractare avînd o bună conductibilitate electronică.

La studiul sau la alegerea electrozilor apar o serie de dificultăţi în legătură cu agresivitatea mediului şi greutăţile de termostatare, în deosebi la temperaturi ridicate. Funcţionarea electrozilor, în special a celor de referinţă, trebuie să fie legată de anumite cerinţe exprese cum sînt: o bună reversibilitate, o bună reproductibilitate, stabilitatea potenţialului în condiţii identice de lucru (nepolarizibilitate) şi o realizare experimentală simplă.

După cum se ştie, potenţialul $\varepsilon$ al electrodului reversibil este o funcţie termodinamică de concentraţia $c$, presiunea $p$ şi temperatura $T$, adică

$$\varepsilon = f(c, p, T) \tag{7.6}$$

Pentru verificarea reversibilității reacției potențial-active a electrodului se poate recurge la măsurarea *FEM* a unei pile de concentrație. Pentru asemenea pile, funcționînd fără transport, *FEM* se calculează cu formula cunoscută:

$$E = \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{c_2}{c_1} \tag{7.7}$$

și trebuie să concorde cu datele experimentale. În cazul concordanței, electrodul este reversibil. Totuși trebuie avută în vedere și nereversibilitatea aparentă, cînd neconcordanța dintre concentrație și activitate se datorează formării de ioni complecși sau unei asocieri ionice. De aceea, la confecționarea electrozilor de referință în topituri se evită ionii generatori de complecși și cei care prezintă proprietăți polarizante accentuate. Aceste condiții sînt satisfăcute, de exemplu, de electrodul de Na. În practică, electrodul de Na a fost utilizat numai asociat cu o membrană de sticlă și în variante cînd Na pur a fost înlocuit cu un aliaj al acestuia (de exemplu cu Hg, Sn ș.a.). Domeniul de concentrație se alege astfel ca activitatea să poată fi considerată egală cu concentrația. Dacă în aceste condiții *FEM* a pilei de concentrație coincide cu cea calculată, nu există dubiu asupra reversibilității electrodului. La electrozii de gaz (de exemplu $Cl_2$, $O_2$, $H_2$), se verifică totodată și reversibilitatea lor în raport cu presiunea parțială a gazului.

Deoarece polarizarea electrozilor este legată de proprietățile lor chimice, de starea de agregare și proprietățile electrolitului, în unele cazuri este dificilă găsirea unui electrod nepolarizabil. Acest inconvenient se poate evita în parte prin mărirea sau reînnoirea suprafeței electrodului (depolarizare mecanică). Pe lîngă depolarizarea mecanică mai este posibilă și o depolarizare chimică sau electrochimică.

Folosirea într-una și aceeași experiență a mai multor electrozi de referință permite descoperirea celui care nu funcționează reversibil și de asemenea eliminarea erorilor experimentale, calculîndu-se o valoare medie a *FEM* din datele obținute.

## 7.4 1.1. Electrozi metalici

Utilizarea acestui tip de electrozi se bazează pe măsurătorile de *FEM* ale pilei galvanice I a c o b i-D a n i e l l:

$$M_1/M_1^{z_1+}/M_2^{z_2+}/M_2.$$

La urmărirea polarizării catodice în timpul electrolizei ignee ca electrod de referință se alege același metal care se separă la catod. Printre cei mai utilizați s-au dovedit electrozii de Pb, Ag, Pt. Acesta din urmă, sub formă $Pt\text{-}Pt^{2+}$ s-a dovedit foarte util în studiile polarografice (L a i t i n e n). La măsurătorile de acest gen este jenantă apariția potențialelor de la limita de separare a celor doi electroliți topiți (potențial de difuzie sau de joncțiune). Atunci însă cînd compozițiile electroliților din cele două semielemente nu diferă mult, cum este în cazul cînd una și aceeași sare servește drept solvent în ambele și se găsește în mare exces, valoarea potențialului de joncțiune este redusă și se poate neglija.

## 7.4.1.2 Electrozi de gaz

Din această categorie fac parte electrodul de oxigen și cei de halogeni. Electrodul de gaz constă dintr-o baghetă de metal inert sau de grafit, spălată (în topitură) de un curent de oxigen sau halogen gazos. În electrochimia topiturilor, dintre toți electrozii de halogen, cea mai mare răspîndire a primit-o electrodul de clor, reversibil în raport cu ionii $Cl^-$. Condițiile de reversibilitate, ușor de realizat la acesta prin prelucrarea prealabilă scrupuloasă a baghetei de grafit, deshidratarea topiturii ionice și o polarizare anodică îndelungată, sînt mai greu de atins la electrozii de brom și de iod.

Electrodul de oxigen prezintă un interes deosebit pentru topiturile sărurilor oxigenate sau ale oxizilor. El se bucură de o situație specială întrucît, intră în alcătuirea pilelor de combustie fierbinți, care lucrează la temperatură mare. Deși construit încă din anul 1921 (E. B a u r), electrodul de oxigen în topituri ionice nu a cunoscut pînă azi o prelucrare teoretică satisfăcă-

toare. După natura gazului care scaldă electrodul ($O_2$ pur sau aer) şi a materialului folosit pentru preluarea potenţialului, se disting următoarele tipuri de electrozi:

*a*) metale inerte (argint, aur, platină), scăldate de oxigen;

*b*) cărbune spălat de amestecul gazos de echilibru $CO + CO_2$, adică atunci cînd compoziţia corespunde echilibrului:



$$CO + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons CO_2; \qquad (7.\ V)$$

*c*) metale inerte, aflate în echilibru cu topitură ionică şi aer.

Pe electrodul metalic inert, scăldat de oxigen şi scufundat în topitura ionică, se stabileşte echilibrul:



$$O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-} \qquad (7.\ VI)$$

Dependenţa potenţialului unui asemenea electrod de activitatea ionilor de oxigen din topitură se exprimă prin egalitatea:

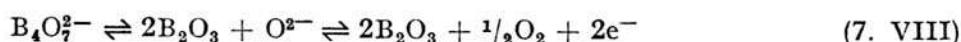
$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{0{,}059}{z} \lg a_{O^{2-}}. \qquad (7.8)$$

La verificarea experimentală a acestei ecuaţii s-a găsit că valoarea lui $z$ este foarte apropiată de 4, ceea ce constituie o dovadă pentru echilibrul $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$. Prezenţa ionilor $O^{2-}$ în topiturile ionice poate rezulta de pe urma mai multor procese. Astfel, dacă în topitura ionică se solvă oxizi metalici, ionii $O^{2-}$ provin din disocierea electrolitică a oxizilor; de exemplu:

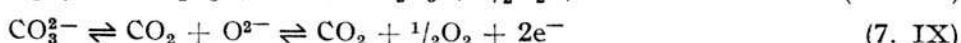


$$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + O^{2-} \qquad (7.\ VII$$

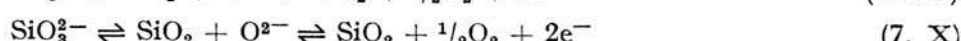
Dacă electrodul de oxigen este scufundat într-o topitură conţinînd boraţi, carbonaţi, silicaţi, azotaţi, fosfaţi, sulfaţi sau alţi anioni ce conţin oxigen, atunci prezenţa ionilor $O^{2-}$ se explică prin echilibre de tipul:



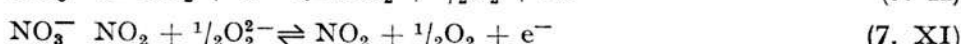
$$B_4O_7^{2-} \rightleftharpoons 2B_2O_3 + O^{2-} \rightleftharpoons 2B_2O_3 + {}^1/_2O_2 + 2e^- \qquad (7.\ VIII)$$



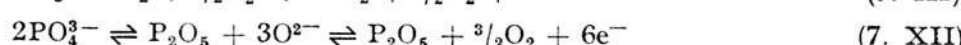
$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + O^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + {}^1/_2O_2 + 2e^- \qquad (7.\ IX)$$



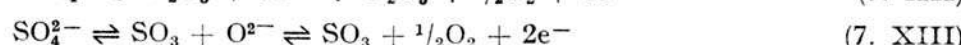
$$SiO_3^{2-} \rightleftharpoons SiO_2 + O^{2-} \rightleftharpoons SiO_2 + {}^1/_2O_2 + 2e^- \qquad (7.\ X)$$



$$NO_3^- \ NO_2 + {}^1/_2O_2^{2-} \rightleftharpoons NO_2 + {}^1/_2O_2 + e^- \qquad (7.\ XI)$$



$$2PO_4^{3-} \rightleftharpoons P_2O_5 + 3O^{2-} \rightleftharpoons P_2O_5 + {}^3/_2O_2 + 6e^- \qquad (7.\ XII)$$



$$SO_4^{2-} \rightleftharpoons SO_3 + O^{2-} \rightleftharpoons SO_3 + {}^1/_2O_2 + 2e^- \qquad (7.\ XIII)$$

Sînt posibile şi echilibre de genul următor:



$$PO_4^{3-} \rightleftharpoons PO_3^- + O^{2-} \qquad (7.\ XIV)$$



$$2SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_7^{2-} + O^{2-} \qquad (7.\ XV)$$



$$4BO_2^- \rightleftharpoons B_4O_7^{2-} + O^{2-} \qquad (7.\ XVI)$$



$$NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^+ + O^{2-} \qquad (7.\ XVII)$$

electrodul de oxigen va fi întotdeauna reversibil în raport cu asemenea săruri topite, iar dependenţa de concentraţie a potenţialului de electrod, determinată din activitatea ionilor de oxigen va fi legată de caracterul echilibrului ionic care-i generează.

### 7.4.1.3 Electrozi micşti

Un mare neajuns al electrozilor de oxigen, spălaţi cu oxigen (ca şi al altor electrozi gazoşi) îl constituie marea sensibilitate la presiunea parţială a oxigenului (sau a gazului în general). Aceasta din urmă depinde de mulţi factori, printre care şi viteza cu care gazul traversează electrodul. Greutatea stăpînirii condiţiilor experimentale care să garanteze constanta potenţialului de electrod la temperaturi ridicate, nu permite o precizie mai mare de $\pm 0{,}005$ V în măsurătorile de *FEM*. Din acest punct de vedere, electrodul de platină aflat în echilibru

cu topitura salină şi cu aerul prezintă un deosebit interes. În acest caz nu mai este necesară menţinerea (artificială) a presiunii parţiale de oxigen, întrucît presiunea parţială a oxigenului atmosferei este constantă. Realizarea experimentală a unui asemenea electrod este extrem de simplă: un fir sau o plăcuţă de platină, scufundată în topitura salină. S-a găsit că un asemenea electrod se supune unei funcţii mixte de electrod (de metal alcalin, de halogen şi de oxigen). În condiţii determinate una din aceste funcţii poate fi dominantă. Astfel, dacă platina metalică se înconjoară cu topitură salină constînd dintr-un amestec de cloruri de diverse metale, inclusiv cloruri alcaline, atunci în funcţie de condiţii, se pot manifesta următoarele funcţii de electrod:

— funcţia metalului alcalin, în atmosferă de gaz inert (argon);

— funcţia de halogen, în contact cu aerul atmosferic, în absenţa din topitura salină a combinaţiilor oxigenate şi în prezenţa unor cloruri topite;

— funcţia de oxigen, în contact cu aerul atmosferic şi în prezenţa unor combinaţii oxigenate topite. Comportamente oarecum similare manifestă şi alte metale inerte, cum sînt Au, W, Mo. Electrozii realizaţi cu aceste metale se mai numesc şi indiferenţi. Electrozii indiferenţi ideali nu generează ioni proprii în topitură. Ei constituie furnizori de electroni, astfel că la suprafaţa lor sînt posibile diverse reacţii electrochimice. În prezenţa aerului potenţialele lor nu sînt identice în topitură, diferenţele depinzînd de compoziţia şi temperatura electrolitului şi natura metalului. Potenţiale apropiate prezintă perechile Au Pt şi Mo W.

Electrozii indiferenţi se întrebuinţează ca electrozi de referinţă şi ca electrozi indicatori la studiul solubilităţii metalelor în săruri topite.

### 7.4.1.4 Electrozi cu membrană

Se cunosc două genuri de electrozi cu membrană, după cum în calitate de membrană se foloseşte sticlă sau porţelan.

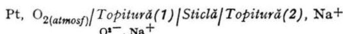
Ideea folosirii electrodului de sticlă a fost inspirată de electrochimia apoasă, unde el se foloseşte ca electrod reversibil de hidrogen, mult mai convenabil decît electrodul de platină-hidrogen. În mediu apos a fost studiată şi funcţia de sodiu a sticlei, în soluţie de NaCl. În topitură însă, electrodul de sticlă este studiat numai ca electrod de Na.

Se disting electrozi de sticlă cu umplutură şi fără umplutură. Ca umplutură se folosesc aliaje de Na (Hg-Na, Sn-Na, Pb-Na) sau amestecuri eutectice cum ar fi $CaCl_2$-NaCl şi $SrCl_2$-KCl-NaCl. Ca metale de contact servesc Pt, Mo, Fe (pentru aliaje) sau Pt la amestecurile de săruri.

Cînd umplutura e un aliaj, potenţialul de electrod se exprimă prin egalitatea:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Na^+(top)}}{a_{Na\,(met.\,aliaj)}}. \qquad (7.9)$$

Atunci cînd umplutura este un amestec de săruri topite, iar metalul de contact platina, electrodul este alcătuit din următorul semielement:



$$\text{Pt},\ O_{2(atmosf)} \Big| \underset{O^{2-},\ Na^+}{Topitură(1)} \Big| Sticlă \Big| Topitură(2),\ Na^+$$

al cărui potenţial este egal cu următoarea sumă a căderilor de potenţial:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3, \text{ unde} \qquad (7.10)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{O^{2-}}, \qquad (7.11)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Na^+ sticlă}}{a_{Na^+(top1)}}, \qquad (7.12)$$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_3^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Na^+(top.\,2)}}{a_{Na^+(sticlă)}}. \qquad (7.13)$$

Suma este de forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{O^{2-}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Na^+(top 2)}}{a_{Na^+(top 1)}}, \tag{7.14}$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{\mathcal{F}} (0,5 \ln a_{O^{2-}} - \ln a_{Na^+ (top 2)} + \ln a_{Na^+, (top 1)} \tag{7.14 a}$$

unde

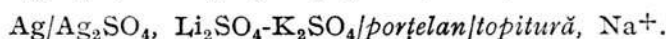
$$\varepsilon^\circ = \varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 + \varepsilon_3^0. \tag{7.15}$$

La presiune atmosferică şi temperatură constante, $a_{Na^+(top 1)}$ şi $a_{Na^+(top 2)}$ sînt constante, iar ε devine constant.

La baza elaborării electrodului de porţelan se găseşte ideea unor asemănări dintre compoziţiile şi comportările sticlei şi porţelanului. În compoziţia porţelanului intră $Na_2O$, care la temperaturi ridicate prezintă o bună conductibilitate electrică.

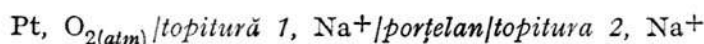
Primii electrozi de referinţă din porţelan au fost destinaţi temperaturilor înalte şi se pot simboliza în felul următor:


Ag/AgCl, NaCl/*porţelan/topitură*, $Na^+$,


Ag/$Ag_2SO_4$, $Li_2SO_4$-$K_2SO_4$/*porţelan/topitură*, $Na^+$.

Atunci cînd argintul se găseşte în stare topită ($t > 960$ °C), contactul se realizează cu platina. Electrozii erau umpluţi cu argon şi închişi ermetic prin topirea ambelor capete ale tubului de porţelan. Potenţialul de asimetrie (reproductibilitatea) electrozilor de Ag-porţelan menţionaţi este de 5—10 mV pînă pe la 700 °C şi de 20—100 mV la temperaturi de 1300 °C.

Următorul electrod de porţelan:

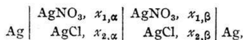

Pt, $O_{2(atm)}$/*topitură 1*, $Na^+$/*porţelan/topitura 2*, $Na^+$

a fost experimentat în domeniul cuprins între 550 °C şi 650 °C. Ca umplutură s-au folosit amestecurile eutectice de $CaCl_2$-NaCl şi $SrCl_2$-KCl-NaCl, introduse într-un tub de porţelan, închis la capătul inferior, care se scufundă în topitura de studiat 2, ce conţine ioni $Na^+$; electrolitul din interiorul tubului, unde se găseşte firul de platină, este în contact cu aerul atmosferic. Potenţialul de asimetrie pentru un asemenea electrod variază cu timpul şi de la o experienţă la alta, cu valori cuprinse între 0 şi 25 mV.

## 7.5. PILE GALVANICE CU ELECTROLIT TOPIT

Studiul pilelor galvanice cu electroliţi topiţi constituie una din direcţiile principale de cercetare în electrochimia topiturilor. Variaţia *FEM* în funcţie de compoziţie, temperatură sau alţi factori este urmărită pentru a se obţine date utile asupra unor procese de electrod cu importanţă practică şi teoretică. Se pot distinge pile cu joncţiune lichidă, pile de formare, foarte studiate şi pile de combustie.

Principalele pile cu joncţiune lichidă sînt cele de concentraţie şi pilele Iacobi-Daniell. Un exemplu de pilă de concentraţie este:


$$Ag \left| \begin{matrix} AgNO_3, & x_{1,\alpha} \\ AgCl, & x_{2,\alpha} \end{matrix} \right| \begin{matrix} AgNO_3, & x_{1,\beta} \\ AgCl, & x_{2,\beta} \end{matrix} \Bigg| Ag,$$

unde cu $x_{i,\alpha}$ şi $x_{i,\beta}$ s-au notat fracţiile molare ale sărurilor de argint $i$ în cele două compartimente electrodice α şi β. Diferenţa de potenţial măsurată la bornele pilei se datorează pe de o parte diferenţei de poten-

ţial chimic a argintului din cele două compartimente şi pe de altă parte potenţialului de difuzie cauzat de gradienţii de concentraţie ce se manifestă în vecinătatea interfeţei (joncţiune) dintre electroliţi. Potenţialul de difuzie existent între compartimentele electrodice α şi β legate între ele printr-o joncţiune lichidă, se poate calcula cu expresia (2.108).

Realizînd ambele compartimente de electrod soluţii diluate de AgCl în $AgNO_3$, *FEM* a pilei se poate calcula aproximativ cu egalitatea:

$$E = \frac{RT}{\mathfrak{F}} \frac{u_{Cl^-, NO_3^-}}{u_{Ag^+, NO_3^-}} - \frac{c^{\alpha}_{Cl^-} \cdot c^{\beta}_{Cl^-}}{c_{Ag^+}} . \qquad (7.16)$$

unde $u_{Cl^-, NO_3^-}$ şi $u_{Ag^+, NO_3^-}$ reprezintă mobilităţile ionilor $Cl^-$ şi respectiv $Ag^+$ raportate la cea a ionului $NO_3^-$.

Concordanţa dintre datele experimentale şi valorile calculate nu este întotdeauna satisfăcătoare la acest gen de măsurători.

În celălalt tip de pilă cu joncţiune lichidă, pila de tip I a c o b i-D a n i e l l, *FEM* are la bază reacţia redox întîlnită în secţiunea 5.1.3.3. Cel mai simplu exemplu este următorul:




Joncţiunea se realizează în diverse moduri: fie folosind capilare ce leagă cele două compartimente, fie discuri de sticlă sinterizată (frită), fie suprapunerea sării mai puţin dense peste cea mai densă. Rareori neglijabil, potenţialul de difuzie este uneori apreciabil, cifrîndu-se la cîteva sute de mV; acordul dintre valorile teoretice şi cele măsurate experimental este sporadic, ceea ce explică evitarea acestui gen de pile în determinările unor mărimi termodinamice precise.

Interesul deosebit pe care-l suscită pilele de formare este justificat de concordanţa mai bună între teorie şi practică. Ele se întîlnesc la majoritatea proceselor electrochimice care cunosc o exploatare industrială, cum ar fi electroliza topiturilor de NaOH, NaCl, LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, a $Al_2O_3$ dizolvat în criolită etc. Dar şi cele mai simple pile de formare, a căror simbolizare este:




unde A este un metal, iar C un electrod de gaz, nu reproduc valorile teoretice decît în limitele a cîtorva mV. S-a observat că, în general, neconcordanţa, este cu atît mai pronunţată cu cît temperatura este mai ridicată. Tabelul 7.13 arată variaţia *FEM* cu temperatura, la pila




mult studiată şi avînd poate cele mai bine caracterizate şi mai reversibile potenţiale de electrod în topitură. În ultimul şir figurează valorile calculate din date termodinamice.

În parte, responsabilitatea dezacordului revine electrodului de clor, a cărui depărtare de reversibilitate e cu atît mai pronunţată cu cît temperatura este mai ridicată.

Pile de formare mai complicate conţin amestecuri binare de săruri topite, care au un cation sau un anion comun. În acestea *FEM* este legată de

**Variația cu temperatura a *FEM*, E, a pilei Ag/AgCl/$Cl_2$**

| E (mV) | | | | | Determinată de |
|---|---|---|---|---|---|
| la 500 | 600 | 700 | 800 | 900 °C | |
| 895,0 | 868,4 | 842,1 | 815,8 | 789,5 | Senderoff și Mellors (1958) |
| 898,3 | 869,0 | 841,1 | 814,7 | 789,8 | Panish ș.c. (1958) |
| 893,9 | 864,5 | 838,5 | 816,0 | 796,5 | Leonardi și Brenet (1965) |
| 890,8 | 863,4 | 835,9 | 808,3 | 780,7 | Murgulescu și Sternberg (1957) |
| 899,7 | 871,1 | 842,5 | 814,0 | 785,4 | Salstrom (1934) |
| 898,8 | 865,8 | 832,7 | 799,7 | 766,6 | Stern (1956) |
| 896 | 870 | 848 | 826 | 805 | Din date termodinamice |

variația de entalpie liberă molară parțială $\Delta\mu_i$ a sării față de care electrozii sînt reversibili, prin cunoscuta ecuație:

$$\Delta\mu = -z\mathcal{F}E \qquad (7.17)$$

Dacă de exemplu în pila de formare:



A/AC, BC/C

electrozii sînt reversibili în raport cu AC, avem $i$ = AC; evident, este necesară alegerea unui metal anodic A mai nobil decît metalul B din sarea BC, pentru a se evita reacția de deplasare $A + B^{z+} \rightarrow A^{z+} + B$. Multe măsurători s-au efectuat în pilele galvanice realizate cu topitură alumo-criolitică, urmărindu-se influența asupra *FEM* a unor factori cum sînt natura electrozilor, compoziția electrolitului, temperatura.

Iată cîteva rezultate ale acestor măsurători efectuate în preajma temperaturii de 1000 °C.

*FEM* a pilei:



$$Al/Na_3AlF_6 + Al_2O_3/Pt(O_2),$$

se stabilește la valoarea de 2,12 — 2,14 V și este în bun acord cu mărimea calculată din date termodinamice. Acest fapt atestă că procesul electromotric activ constă în formarea $Al_2O_3$:



$$2Al + 3/2O_2 \rightleftharpoons Al_2O_3, \qquad (7.XVIII)$$

*FEM* a pilei



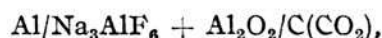
$$Al/Na_3AlF_6 + Al_2O_3/Pt(CO_2)$$

este de 1,10 — 1,11 V și coincide cu mărimea calculată din variația de entalpie liberă a reacției:



$$4Al + 3CO_2 \rightleftharpoons 2Al_2O_3 + 3C \qquad (7.XIX)$$

În cea de-a doua pilă, $CO_2$ este electrochimic activ la anod. Aceeaşi *FEM* se atinge şi de sistemul:



$$Al/Na_3AlF_6 + Al_2O_2/C(CO_2),$$

unde în locul platinei de la anod, figurează grafitul. Este adevărat că iniţial FEM este mai ridicată (1,30 — 1,45 V) dar ea scade cu timpul, atingînd final 1,10 V. Cauza valorii ridicate a *FEM* de la începutul electrolizei se datorează oxigenului chemosorbit în bara de grafit (care serveşte drept anod) şi care constituie agent electrochimic activ, determinant de potenţial. Scăderea *FEM* la 1,10 V, denotă că reacţia (7.XIX) devine electromotric activă, locul oxigenului de la anod fiind preluat de $CO_2$ ce s-a format între timp.

Oxigenul adsorbit iniţial în anodul de grafit formează compuşi de tipul $C_xO$. Potenţialul chimic al oxigenului care intră în alcătuirea complecşilor $C_xO$ este mai mare decît potenţialul chimic al oxigenului legat în $CO_2$ dar e mai mic decît potenţialul chimic al oxigenului liber. Aceasta explică valoarea intermediară a *FEM* în pila cu electrod de grafit-oxigen, în momentul iniţial, faţă de valorile *FEM* ale pilelor avînd anodul Pt, $CO_2$ ($E = 1{,}10$ V) şi respectiv Pt, $O_2$ ($E = 2{,}12 - 2{,}14$ V).

Oxizii de tipul $C_xO$, avînd stabilităţi relativ coborîte, iau naştere în urma neomogenităţilor prezente pe suprafaţa electrodului de grafit. Aceşti oxizi nestabili faţă de $CO_2$ se descompun treptat, cu formare de $CO_2$.

Cît timp există oxizii $C_xO$, reacţia electromotric activă este



$$2Al + 3C_xO = Al_2O_3 + 3xC \qquad (7.\ XX)$$

şi corespunde reacţiei (7.XIX), după transformarea lor în $CO_2$.

Studiile efectuate asupra pilelor galvanice cu electrolit topit permit şi elaborarea seriilor electrochimice, bazate pe potenţialele de electrod, similar cu seria corespunzătoare din soluţiile apoase. Dar, aşa cum s-a menţionat, valorile particulare depind de electrodul de referinţă ales, astfel că o generalizare care să permită stabilirea unei singure serii nu este posibilă. Succesiunea din mediul apos este regăsită în general; metalele alcaline sînt mai active decît metalele tranziţionale, dar metalele învecinate pot să-şi schimbe locurile, în funcţie de electrolit şi de temperatură.

## 7.6. ELECTROLIZA ÎN TOPITURI. (ELECTROLIZA IGNEE)

### 7.6.1 GENERALITĂŢI

În tehnologie, electroliza ignee este folosită pentru obţinerea metalelor ai căror oxizi nu pot fi reduşi cu carbon sau dacă pot fi reduşi procesul întîmpină dificultăţi mari sau este foarte costisitor. Tot astfel se prepară şi metalele care din diverse motive nu pot fi obţinute prin electroliza soluţiilor apoase; asemenea metale sînt mai ales alcalinele, alcalino-pămîntoasele, apoi Al, Pd, U, Ti, Tl; se recomandă procese electrolitice în topitură şi pentru prepararea metalelor rare, a Ta şi a B.

Electroliza în topituri are multe puncte comune cu electroliza în soluţii dar are şi particularităţi specifice ei.

O primă deosebire fundamentală constă în aceea că topiturile nu necesită un mediu dizolvant pentru a se disocia. Din păcate, actualul stadiu de cunoştinţe asupra stării topite nu ne oferă prea multe date structurale despre ea; se cunosc topituri provenite de la electroliţi (puternic, mijlociu sau puţin disociaţi) şi neelectroliţi (care nu se disociază ionic). Dar, spre deosebire de soluţii (apoase în special), gradul de disociere al electroliţilor topiţi nu poate fi atît de simplu exprimat, deoarece în afara descompunerii în ioni, poate avea loc şi fenomenul invers, al asocierii; or, identificarea şi determinarea cantitativă a acestor specii este foarte dificilă. Apoi, atunci cînd un electrolit există individual în stare topită, orice fenomen datorat concentrării ionilor în timpul electrolizei, cum este de pildă polarizarea de concentraţie, dispare.

Nu rareori şi determinările de tensiune de descompunere, sînt perturbate de fenomene de depolarizare, din cauza cărora coturile de pe curbele intensitate-tensiune, devin indistincte. Fenomenele de depolarizare sînt adeseori generate de metalul depus catodic, solubil în electrolit; metalul difuzează spre anod sub formă de soluţie, compuşi de adiţie, complecşi ionici sau liberi, unde reacţionează cu produşii reacţiei primare anodice. Impurităţile din electrolit pot provoca alte efecte de depolarizare. Astfel, de exemplu apa, absorbită din atmosferă, este una din cauzele principale şi mai des întîlnite de erori, atît din cauza descompunerii la tensiune relativ scăzută, cît şi din cauza fenomenului de hidroliză, deosebit de pronunţată din cauza temperaturii ridicate; în urma hidrolizei se formează noi substanţe, avînd tensiuni de descompunere diferite de aceea a electrolitului. Toate fenomenele acestea de depolarizare duc la creşterea curentului rezidual, a cărui intensitate nu mai este neglijabilă. De aceea, pentru a avea rezultate sigure, trebuie cunoscute nu numai tensiunea aplicată şi intensitatea, ci şi rezistenţa celulei, randamentele anodic şi catodic, şi produşii de electroliză; numai în acest mod se poate aprecia în ce măsură fenomenele de depolarizare denaturează rezultatele.

O altă deosebire dintre electroliza ignee şi cea în soluţii apoase (sau neapoase) constă în imposibilitatea descompunerii electrolitice a substanţelor avînd tensiunea de descompunere superioară tensiunii de descompunere a solventului. Or, cu puţine excepţii (de exemplu electroliza aluminei), solventul este absent în cazul topiturilor şi prin urmare tensiunea de descompunere poate fi atinsă întotdeauna.

Electroliza în topituri este guvernată de legea lui F a r a d a y deşi, uneori valabilitatea ei este greu de demonstrat. Un fenomen particular care intervine cîte o dată în cursul electrolizei electroliţilor topiţi, este aşa numitul efect anodic (v. secţ. 7.6.4.).

Substanţele care se pretează la electroliza termică în stare topită sînt clorurile, oxizii şi hidroxizii. Dacă electrolitul nu este pur şi constă dintr-un amestec de electroliţi, se va depune în primul rînd metalul cel mai nobil. Temperatura de lucru în electroliza industrială a electroliţilor topiţi este în mod normal superioară temperaturii de topire a metalului depus catodic; separarea metalului de electrolit constituie una din dificultăţile electrolizei ignee.

### 7.6.2 TESIUNEA DE DESCOMPUNERE

Din cauza polarizării electrozilor, ca şi la electroliza în soluţie apoasă, tensiunea aplicată la bornele băii de electroliză trebuie să depăşească *FEM* a pilei de formare alcătuită din produşii de electroliză şi electrolitul dat.

În ultima vreme s-a acumulat un bogat material experimental referitor la tensiunea de descompunere a sărurilor topite, pure sau în amestecuri. S-a stabilit astfel că ea depinde de natura sării, de temperatură (scade cu ridicarea acesteia, v. fig. 7.11) şi de compoziţie (la amestecul de săruri).

În tabelul 7.14 figurează tensiunile de descompunere ale unor cloruri topite, în ordine descrescătoare.

*Tabelul 7.14*

**Tensiunile de descompunere ale unor cloruri**

| Clorura | $T$(°C) | Tensiunea de descompunere (V) |
|---|---|---|
| CsCl | 700 | 3,68 |
| RbCl | 700 | 3,62 |
| $BaCl_2$ | 700 | 3,62 |
| $SrCl_2$ | 800 | 3,41 |
| KCl | 768 | 3,58 |
| LiCl | 650 | 3,41 |
| $CaCl_2$ | 700 | 3,38 |
| NaCl | 877 | 3,35 |
| $MgCl_2$ | 700 | 2,51 |
| $MnCl_2$ | 700 | 1,89 |
| $AlCl_3$ | 277 | 1,90 |
| $ZnCl_2$ | 427 | 1,60 |
| $PbCl_2$ | 500 | 1,27 |
| $NiCl_2$ | 700 | 1,03 |
| $CoCl_2$ | 700 | 0,97 |
| $BiCl_3$ | 700 | 0,40 |

În figura 7.12 este ilustrată dependenţa de temperatură a *FEM* de polarizare la NaF topită, cuprinzînd şi domeniul de prescristalizare.

*FEM* de polarizare variază puţin atunci, cînd topitura se răceşte de la 1040 — 1000 °C creşte însă brusc temperatura de cristalizare a NaF (990 °C), iar apoi scade brusc.

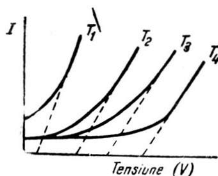



Fig. 7.11. Variaţia tensiunii de descompunere cu temperatura: $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$.

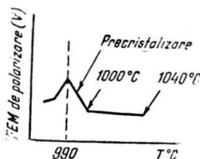



Fig. 7.12. Variaţia *FEM* de polarizare la electroliza ignee a NaF cu temperatura.

Cu cît topitura este mai apropiată de temperatura de cristalizare cu atît topitura este mai ordonată structural şi deci mai apropiată de starea solidă. În apropierea temperaturii de cristalizare, în sarea topită îşi fac apariţia mici centre ordonate alcătuite din ioni complecşi mari şi care constituie un stadiu intermediar între starea de topitură şi cea cristalină. Descompunerea unor asemenea ioni este posibilă numai la tensiuni mai mari decît cele corespunzătoare ionilor simpli; astfel se explică creşterea *FEM* de polarizare în timpul precristalizării. Chiar în momentul cristalizării, mobilitatea ionilor scade brusc şi în mod corespunzător, la temperaturi inferioare celei de cristalizare va scădea atît intensitatea curentului cît şi tensiunea de la bornele celulei.

Delimarski şi Grigorenko au comparat tensiunile de descompunere ale fluorilor topite cu razele ionilor metalici (v.tab.7.15) ajungînd la următoarele concluzii:

*Tabelul 7.15*

**Legătura dintre razele cationilor şi tensiunile de descompunere ale unor fluoruri, măsurate la 1000 °C şi la temperaturile de topire ale fluorurilor**

| Fluorura | $r_M^{z+}$ (nm) | Tensiune de descompunere (V) (1000 °C) | $T_t$(°C) | Tensiunea de descompunere (V) (la $T_t$) |
|---|---|---|---|---|
| LiF | 0,078 | 2,20 | 870 | 2,55 |
| NaF | 0,098 | 2,76 | 992 | 2,78 |
| KF | 0,133 | 2,54 | 880 | 2,84 |
| $MgF_2$ | 0,078 | 2,65 | 1 390 | 2,26 |
| $CaF_2$ | 0,106 | 2,20 | 1 360 | 2,46 |
| $SrF_2$ | 0,127 | 2,31 | 1 400 | 2,51 |
| $BaF_2$ | 0,143 | 2,38 | 1 280 | 2,82 |

În grupă, creşterea $r_{M^{z+}}$ cauzează o creştere a tensiunii de descompunere a florurii. Regularitatea este deosebit de pregnantă atunci cînd tensiunea de descompunere se compară la temperatura de topire a sărurilor (v. coloana IV).

Explicarea regularităţii rezidă în marea afinitate pentru electron a fluorului. Graţie acestei caracteristici, fluorul va răpi cu atît mai uşor electroni de la atomii metalici şi deci legătura va fi cu atît mai trainică cu cît este mai mare raza cationului.

## 7.6.3 RANDAMENTUL DE CURENT LA ELECTROLIZA IGNEE. FACTORI CARE INFLUENŢEAZĂ RANDAMENTUL DE CURENT

Procesul de electroliză în săruri topite se supune legii lui Faraday, dar din cauza proceselor secundare de la electrozi, cantitatea de substanţă separată experimental este întotdeauna mai mică decît cea calculată.

Randamentul de curent este: $r_I = m_{exp}/m_t$, unde $m_{exp}$ masa de substanţă separată la electrod, iar $m_t$ masa calculată cu legea lui Faraday pentru acelaşi consum de cantitate de electricitate.

Randamentul de curent se mai poate exprima şi prin raportul cantităţilor de electricitate $q_t$, teoretic necesară pentru separarea a $m$ g de substanţă şi $q_{exp}$, cea practic necesară pentru depunerea ei. Prin urmare,

$$r_I(\%) = \frac{q_t}{q_{exp}} \cdot 100 = \frac{m_{exp}}{m_t} \cdot 100. \tag{7.18}$$

Tabelul 7.16 reproduce randamentele de curent (la catod) în cîteva procese de electroliză industrială.

*Tabelul 7.16*

**Randamentul catodic în cîteva procese de electroliză ignee industrială**

| Element depus | Electrolit | $r_I(\%)$ |
|---|---|---|
| Na | NaOH | 55,0 |
| Mg | $MgCl_2 + KCl + NaCl$ | 75–80,0 |
| Ca | $CaCl_2$ | 70,0 |
| Al | $Al_2O_3 + Na_3AlF_6 + AlF_6 + CaF_2$ | 90–92 |

Abaterile de la legea lui Faraday se datorează unor cauze cum sînt: dizolvarea parţială a metalului depus în electrolit; posibilitatea depunerii catodice paralele a unor metale mai electropozitive sau chiar mai electronegative decît metalul dorit; pierderi mecanice în procesul de electroliză, cum ar fi de exemplu antrenarea de metal (Mg) în stratul de zgură (constînd din MgO); pierderi prin volatilizare.

*Tabelul 7.17*

**Solubilitatea metalelor din grupa II în clorurile proprii (900 °C)**

| Metal | $r_{M^{2+}}$ (nm) | Solubilitate (% mol) |
|---|---|---|
| Mg | 0,065 | 1,2 |
| Ca | 0,099 | 16,0 |
| Sr | 1,113 | 20,0 |
| Ba | 1,135 | 30,0 |

Pentru majoritatea metalelor, obţinute prin electroliză ignee, principalele surse de pierderi şi deci de abatere de la legea lui Faraday se datorează primelor două cauze.

S-a constatat că solubilitatea metalelor în săruri topite este favorizată de creşterea razei cationului (v. tab. 7.17).

Pentru cationi avînd raze ionice apropiate, solubilitatea creşte cu numărul anionilor coordinaţi în jurul lor (v.tab.7.18).

*Tabelul 7.18*

**Dependenţa solubilităţii de valenţa cationilor**

| Metal | $M^{z+}$ | Valenţa | Solub (% mol) |
|---|---|---|---|
| K | 1,33 | 1 | 1 |
| Sr | 1,13 | 2 | 20 |
| Ce | 1,15 | 3 | 30 |

L o r e n z (1905) a stabilit o relaţie între randamentul de curent $r_I$ şi intensitatea $I$ a curentului de electroliză:

$$r_I = 100 - \frac{a}{I^{0,55}}, \tag{7.19}$$

unde $a$ este o constantă.

Mai tîrziu, D r o s s b a c h stabileşte următoarea dependenţă a $r_I$ de densitatea de curent:

$$r_I = 1 - bi^{-0,55}, \tag{7.20}$$

unde $i$ este densitatea de curent (în A/cm²), iar $b$ o constantă. Se observă că o creştere a densităţii de curent produce o îmbunătăţire a randamentului de curent.

Următoarea relaţie propusă de R o t i n i a n, ia în considerare şi alţi factori, cum sînt distanţa dintre electrozi $l$, temperatura $T$ a băii şi volatilitatea metalului separat la catod:

$$r_I = 1 - \frac{A exp(-B/KT)}{i^K l^K}, \tag{7.21}$$

unde $K$ este o constantă ce depinde de temperatură şi forma electrolizorului, iar $A$ şi $B$ constante legate de volatilitatea metalului.

Se poate afirma însă că, pînă în prezent, problema exprimării dependenţei dintre randamentul de curent şi diverşii factori care-l determină (temperatură, densitate de curent, distanţa dintre electrozi, compoziţia electrolitului, cantitatea de electrolit şi de metal din baie, forma electrolizorului) nu a primit o soluţie pe deplin satisfăcătoare, deşi literatura conţine multe date în această privinţă.

Ridicarea temperaturii electrolitului şi a metalului, duce la micşorarea randamentului de curent, ceea ce se explică prin accentuarea interacţiunii chimice dintre metal şi faza salină, în urma intensificării convenţiei şi difuziei. Interacţiunea se soldează cu combinarea metalului cu produşii separaţi la anod. Ca exemplu, se poate cita electroliza oxidului de aluminiu dizolvat în criolită; randamentul de obţinere al Al, în condiţii de laborator, scade de la 95% cît este la 950°C. la numai 80% la 1000°C.

Din acest motiv, obţinerea electrolitică a metalelor trebuie să se facă la cea mai joasă temperatură permisă de sistem. Dar, nici o temperatură prea coborîtă nu se poate alege din cauza creşterii vîscozităţii, soldată cu pierderi mecanice apreciabile.

Coborîrea temperaturii, fără a afecta fluiditatea electrolitului, se realizează de obicei prin adaos de săruri (cloruri sau floruri de metale alcaline sau alcalino-pămîntoase) conţinînd cationi mult mai electronegativi decît metalul care trebuie depus. Aceste adaosuri nu coboară numai temperatura de topire a electrolitului ci acţionează favorabil şi asupra altor parametri fizico-chimici ai electrolitului; de exemplu micşorează solubilitatea metalului, ceea ce măreşte randamentul de curent. Coborîrea temperaturii în procesul de electroliză este deosebit de importantă la prepararea metalelor care au o mare volatilitate.

Uneori însă, electroliza trebuie efectuată la temperaturi ridicate. Astfel, la prepararea electrolitică a Mg, din $MgCl_2$, temperatura optimă a băii

este cuprinsă între 730 şi 740°C şi o coborîre a temperaturii ar cauza o micşorare a diferenţei de densitate dintre metal şi electrolit, ceea ce ar dăuna unei bune separări. De asemenea, coborîrea temperaturii îngreunează eliminarea clorului din cauza creşterii vîscozităţii, şi facilitează recombinarea lui cu Mg, scăzînd astfel randamentul de curent.

În general, reţinem că dependenţa randamentului de curent de temperatura băii de electroliză se exprimă printr-o curbă avînd un maxim.

Creşterea densităţii de curent produce în general o mărire a randamentului de curent şi deci o atenuare a abaterilor de la legea lui Faraday, cauzate de pierderile în metal la electrodepunerea Al şi Mg. La densităţi mici de curent poate avea loc doar reducerea parţială a metalului; în aceste condiţii metalul nu se mai separă la catod, ci dimpotrivă se solvă energic, după reacţiile:



$$2M + M^{3+} \rightleftharpoons 3M^{+} \qquad (7.\ XXI)$$

sau



$$M + M^{2+} \rightleftharpoons 2M^{+} \qquad (7.\ XXII)$$

Figura 7.13 redă dependenţa randamentului de curent de densitatea de curent. Creşterea nu este identică din cauza diferenţelor de solubilitate a celor 3 metale în clorurile respective; la 600°C solubilităţile sînt:

- Pb în $PbCl_2$: $3{,}74 \cdot 10^{-4}$ at. g/mol;
- Zn în $ZnCl_2$: $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ at. g/mol;
- Cd în $CdCl_2$: 0,1814 at. g/mol.

Densităţile de curent aplicate la electroliza ignee industrială sînt mult mai mari decît densităţile din mediu apos: 0,75 — 1 A/cm² pentru Al şi Mg (anodică) şi pînă la 30 — 50 A/cm² pentru Ca şi Be (densitate de curent catodică).

Dar o densitate de curent mult prea ridicată măreşte căderea de tensiune din stratul de electrolit şi cu aceasta polarizarea ohmică $IR$, şi evident cheltuiala inutilă de energie electrică. În afară de aceasta, cu mărirea densităţii de curent catodice, creşte corespunzător şi densitatea anodică; or, în multe cazuri, chiar la densităţi anodice relativ mici, apare efectul anodic (v.secţ.7.6.4) care deranjează mersul normal al electrolizei.

De asemenea, la densităţi de curent mult prea mari, este posibilă apariţia unor procese secundare, cum ar fi depunerea şi a altor metale decît cel dorit.

Cercetări efectuate asupra electrolizei amestecurilor de cloruri de Al, Na şi K la $T = 675$°C şi cu o distanţă între electrozi de 2,5 cm, au dus la rezultatele din figura 7.14. Randamentul $r_I$ pentru Al creşte cu $i$ pînă la o valoare maximă, după care scade; scăderea apare cu atît mai devreme cu

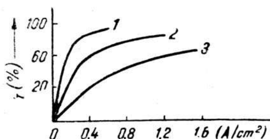



Fig. 7.13. Variaţia randamentului de curent cu densitatea de curent: 1 — $ZnCl_2$; 2 — $PbCl_2$; 3 — $CdCl_2$

cît conţinutul în $AlCl_3$ este mai mic. Explicaţia constă în depunerea parazită, alături de Al a unor cantităţi crescînde de Na.

Un comportament analog se constată şi în băile de electroliză care conţin $MgCl_2$ şi NaCl.

Efectul distanţei interelectrodice asupra randamentului de electroliză se poate explica prin solubilizarea metalului în electrolit şi prin reacţia acestuia cu produşii gazoşi de la anod. De aceea, o dată cu mărirea distanţei dintre electrozi, randamentul de curent creşte. În figura 7.15 este prezentată variaţia lui $r_I$ cu densitatea de curent şi cu distanţa dintre electrozi, la obţinerea electrolitică a magneziului.

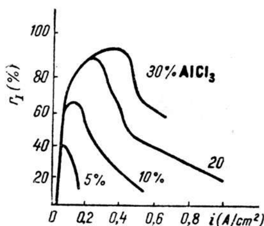



Fig. 7.14. Randamentul de curent la electroliza aluminiului din amestecul de cloruri de Al, K şi Na.

În figura 7.16 s-a reprezentat variaţia lui $r_I$ în funcţie de distanţa dintre electrozi ($i$ = constant) la electroliza $PbCl_2$ şi $CdCl_2$.

Distanţele folosite în practică sînt de ordinul centimetrilor: 4 — 6 cm la obţinerea aluminiului, 8 — 12 cm la electroliza magneziului şi 6 — 8 cm la cea a litiului.

Trebuie să se sublinieze că o mărire peste o anumită limită a distanţei dintre electrozi duce la mărirea pierderilor de energie electrică, atît prin polarizarea chimică cît şi prin încălzirea electrolitului, ceea ce influenţează negativ randamentul de curent.

După cum rezultă din condiţiile de lucru ale electrolizorului industrial de aluminiu, mărirea intensităţii de curent, cu păstrarea constantă a temperaturii electrolitului, este posibilă prin micşorarea distanţei dintre electrozi. Cum însă micşorarea randamentului din cauza pierderilor provocate de apropierea exagerată a electrozilor depăşeşte creşterea lui prin mărirea intensităţii curentului, efectul global constatat este negativ şi randamentul scade.

Compoziţia electrolitului influenţează în mod deosebit valoarea randamentului de curent. Întrucît una din cauzele esenţiale ale abaterii randa-

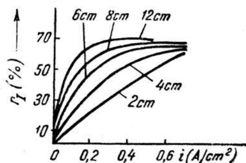



Fig. 7.15. Variaţia randamentului de curent cu densitatea de curent şi distanţa dintre electrozi.

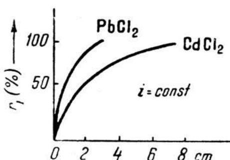



Fig. 7.16. Variaţia randamentului de electroliză cu distanţa interelectrodică, la densitate de curent constantă.

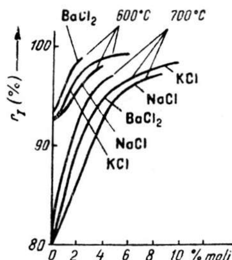



Fig. 7.17. Efectul adaosului de săruri asupra randamentului de curent.

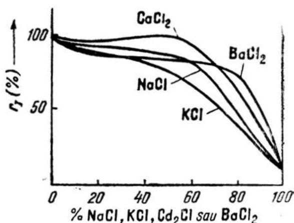



Fig. 7.18. Efectul adaosului de săruri asupra randamentului de curent la electroliza $MgCl_2$.

mentului de curent de la valoarea teoretică o constituie solubilizarea metalului în electrolit, urmată de oxidarea lui de către produșii de electroliză de la anod, este de dorit ca solubilitatea metalului în electrolit să fie minimă. Adaosul de săruri conținînd cationi mult mai electronegativi în raport cu metalul ce trebuie depus, reduce solubilitatea acestuia din urmă și deci acționează favorabil asupra randamentului.

Astfel, de exemplu la electroliza $PbCl_2$, adaosul de KCl, NaCl sau $BaCl_2$, fără modificarea temperaturii mărește randamentul de curent. Chiar și o ridicare a temperaturii cu 100°C, nu modifică simțitor pe $r_I$ atunci cînd conținutul de sare adăugată depășește o anumită concentrație (fig. 7.17).

Deosebit de pronunțată este influența pozitivă a adaosului de săruri în cazul unor săruri caracterizate prin randamente de curent joase. Astfel, Cd nu se poate obține prin electroliza $CdCl_2$ pure; adaosul de KCl sau NaCl permite însă obținerea cadmiului cu un randament de curent relativ ridicat. Dimpotrivă, dacă densitatea de curent este mare, adaosul de electrolit străin peste o anumită limită poate provoca (din cauza depunerii paralele și a altor metale) o scădere a randamentului de curent. Aceasta se constată de pildă la electroliza $MgCl_2$ cu adaos de KCl, NaCl, $CaCl_2$ și $BaCl_2$ (fig.7.18). Adaosul de cantități mici, nu reduce simțitor randamentul de curent, deoarece acționează în sensul micșorării solubilității Mg în $MgCl_2$, iar cantitățile de K, Na, Ca sau Ba nepuse sînt neglijabile.

Dacă în cazul electrolizei $PbCl_2$ adiționată de cloruri alcaline, depunerea alcalinelor este puțin probabilă, avînd în vedere potențialele de electrod net diferite:

$$-0{,}16\ (K)\ \text{și}\ +2{,}0\ (Pb),$$

în cazul $MgCl_2$, adiţionată de cloruri alcaline în proporţii apreciabile aceasta devine posibilă deoarece potenţialul Mg (+ 0,75 V) este mult mai aproape de cel al alcalinelor.

La prepararea magneziului, randamentul de curent este mult îmbunătăţit prin adaos de fluoruri superficial inactive (NaF, $CaF_2$ în concentraţii de pînă la 1,5 — 2%. Graţie acestor adaosuri micile picături de Mg se pot contopi şi astfel metalul se separă mai uşor de electrolit, iar $r_I$ este mărit.

S-ar părea că pentru a obţine Mg cu un randament de curent cît mai mare, ar fi necesară creşterea concentraţiei de $MgCl_2$ în electrolit. Dar, practic, conţinutul de $MgCl_2$ nu trebuie să depăşească 15 — 18%, deoarece depăşirea acestei limite cauzează o apreciabilă scădere a conductibilităţii electrice şi o mărire a cantităţii de nămol (şlam) în urma hidrolizei $MgCl_2$. Aceasta măreşte pierderile de Mg şi pasivează catodul în urma depunerii pe acesta a unei pelicule de MgO şi evident randamentul de curent scade. S-a stabilit de asemenea că limita inferioară a concentraţiei de $MgCl_2$ din baia de electroliză este de 5 — 6% şi dacă densitatea de curent catodic nu depăşeşte 0,7 — 1,0 $A/cm^2$, nu se înregistrează o scădere apreciabilă a randamentului de curent din cauza descărcării altor cationi. Compoziţia electrolitului este de mare importanţă şi la prepararea electrolitică a aluminiului. Cercetările intreprinse în această direcţie au dus la concluzia că pierderile de aluminiu sînt minime în topiturile care conţin NaF şi $AlF_3$ în raportul molar 2,5 — 2,6 : 1; randamentele de curent maxime corespund amestecului molar 2,6 — 2,7 : 1.

O creştere a concentraţiei aluminei în criolită are un efect favorabil randamentului de curent. O asemenea dependenţă este explicabilă prin aceea că depunerea ionilor $Na^+$ este îngreunată de concentraţia mare în $Al^{3+}$ (fig.7.19). La electroliza soluţiilor criolitice de alumină, prezenţa oxizilor $V_2O_5$, $P_2O_5$, $Fe_2O_3$, $SiO_2$ şi $TiO_2$, componenţi naturali (în concentraţie mică) ai aluminei şi deci ai nămolului anodic, măreşte în mod esenţial pierderile de aluminiu şi coboară în mod corespunzător randamentul de curent. Dintre ei oxizii metalelor care au mai multe trepte de oxidare (de exemplu V şi Ti) cauzează cele mai mari pierderi de aluminiu; găsindu-se în topitură sub formă de oxizi superiori, ei se pot reduce în prezenţa aluminiului, la oxizi inferiori. Aceştia din urmă se reoxidează în prezenţa aerului, la suprafaţa topiturii, apoi suferă o nouă reducere cu aluminiu ş.a.

Randamentul de curent este influenţat şi de forma electrolizorului. Toate celulele de electroliză, fie de laborator, fie industriale, se pot clasifica în următoarele două categorii:

— în formă de $U$;

— în formă de creuzet, unde anodul şi catodul au poziţie orizontală. Electrolizoarele de primul gen se utilizează la prepararea unor metale, cum sînt: Na, Li, şi Mg, pornind de la săruri care se disociază în ioni simpli ($Na^+$, $Li^+$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$ · · ·) şi care migrează fie spre catod fie spre

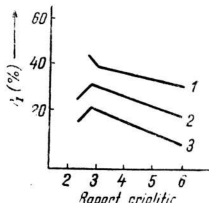



Fig. 7.19. Efectul raportului criolitic asupra randamentului de curent la electroliza aluminiului.
1 — 25% moli $Al_2O_3$; 2 — 15% moli $Al_2O_3$; 3 — 8% moli $Al_2O_3$

anod, în funcție de natura sarcinii; în aceste electrolizoare spațiul anodic este separat de cel catodic printr-o diafragmă. Cel de al doilea tip de electrolizor se folosește atunci cînd același element se poate regăsi la ambii electrozi; ca exemplu poate servi electroliza aluminiului, în soluție criolitică de $Al_2O_3$, unde ionul $Al^{3+}$ migrează spre catod, iar $AlF_6^{3-}$ spre anod.

Grosimea stratului și volumul metalului și al electrolitului influențează de asemenea randamentul de curent. Așa, de exemplu, cu cît grosimea stratului de Al e mai mare, cu atît e mai joasă temperatura băii, pierderile de metal mai mici, și reacțiile secundare mai reduse, iar $r_I$ mai mare. Pentru micșorarea pierderilor de metal, trebuie redus contactul superficial dintre metal și electrolit. În practica industrială acest lucru se realizează cu ajutorul unei căptușeli puternice pe pereții laterali ai băii. Asemenea căptușeli constituie și o bună termoizolare, capabilă să micșoreze pierderile de curent datorate transferului de căldură prin pereții laterali ai electrolizorului. În plus, căptușeala micșorează distribuția inegală a densității de curent în baie, nu lipsită de influență asupra randamentului de curent. În absența ei, la periferia catodului densitatea de curent ar fi mai mică decît în centrul lui, ceea ce ar produce pierderi apreciabile de metal la periferie.

În sfîrșit, este esențial ca metalul depus la catod, aflat în stare topită, să fie polarizat la potențialul catodului, deoarece pierderile de metal, neîncărcat în electrolit, sînt de cîteva ori mai mari decît atunci cînd el este polarizat negativ. În practica de laborator, randamentul de curent se calculează din masa de metal depusă într-un interval de timp și cu o intensitate de curent cunoscută. Dar în condiții industriale, posibilitatea determinării randamentului de curent, $r_I$ din cantitatea de metal scursă din baie, întîmpină greutăți și nu oferă precizia necesară, fiindcă baia electrolitică nu poate fi golită complet, fără a se deranja continuitatea producției.

Pearson și Weddington au stabilit o relație empirică între randamentul de curent și compoziția gazelor anodice (care conțin $CO_2$) la prepararea electrolitică a Al:

$$r_I(\%) = 1/2(\%CO_2) + 50 \tag{7.22}$$

Dar, așa cum arată experiența, compoziția gazelor anodice se modifică necontenit între efectele anodice, astfel că relația de mai sus nu are decît un caracter aproximativ. În tot cazul, conform acestei relații, compoziția gazelor anodice (% $CO_2$) la electroliza ignee a soluției criolitice de alumină depinde de $r_I$: cu cît e mai mare $r_I$, cu atît mai mare este conținutul în $CO_2$ al gazelor anodice, și cu atît e mai mică proporția de Al dizolvat în electrolit.

Pearson și Weddington prezintă următoarele date referitoare la băile industriale, pentru a ilustra dependența randamentului $r_I$ de compoziția gazelor anodice (tab.7.19).

*Tabelul 7.19*

**Relaţia dintre randament şi compoziţia gazelor anodice**

| No băi | $r_I$(%) | Conţinut $CO_2$ găsit în timpul electrolizei | $CO_2$ calculat în gazele anodice |
|---|---|---|---|
| 1 | 85 | 69 | 71 |
| 2 | 82 | 62 | 66 |
| 3 | 72 | 32 | 45 |

Cantitatea experimental determinată de $CO_2$ este mai mică decît cea calculată deoarece o parte din $CO_2$ reacţionează cu cărbunele anodic, după reacţia de echilibru $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\ CO$, deplasată spre dreapta cu atît mai mult, cu cît temperatura din jurul anodului este mai mare.

Pentru evaluarea randamentului de curent, $r_I$, s-a mai recomandat şi adăugarea a mici cantităţi de metale, cum sînt Cu, Mn etc., în calitate de indicatori; din modificarea concentraţiei lor se poate calcula cantitatea de metal şi de solvent din baie şi apoi $r_I$. Procesul n-a găsit aplicarea sub această formă, deoarece actualele metode de analiză nu sînt îndeajuns de precise pentru determinarea unor concentraţii mici, iar adaosul de cantităţi mai mari prejudiciază puritatea metalului preparat electrolitic.

B e l e ţ k i şi M a ş o v e ţ au propus drept metal indicator, izotopul radioactiv $^{60}Co$. Concentraţia de Co în Al necesară în acest scop nu depăşeşte $5 \cdot 10^{-6}\%$. Cantitatea de metal prelucrată în timpul scurs între două luări de probă se calculează din determinări de radioactivitate.

### 7.6.4 PROCESE DE ELECTROD LA ELECTROLIZA IGNEE A SĂRURILOR. EFECTUL ANODIC

Efectul anodic se observă la electroliza ignee şi are o deosebită importanţă pentru electroliza topiturilor criolitice de alumină. La apariţia efectului anodic tensiunea la borne creşte brusc iar intensitatea de curent scade; prin aceasta la limita dintre electrolit şi suprafaţa anodului înconjurat de electrolit apare un inel luminos de mici descărcări electrice. Bulele de gaz ale produşilor anodici, sînt reţinute pe suprafaţa anodului, care se separă de electrolit sau, cu alte cuvinte, se observă o umectare defectuoasă a suprafeţei anodului de către electrolit. Aceasta duce la creşterea concomitentă a densităţii de curent de la anod, deoarece nu toată suprafaţa anodului împlantat în topitură, se găseşte în contact cu aceasta. Cînd densitatea de curent la anod depăşeşte o anumită valoare critică, apare efectul anodic.

Fenomenul poate fi evidenţiat dacă se urmăreşte curba intensitate-tensiune la electroliza unei sări. Dacă intensitatea de curent este mărită treptat, se observă o creştere treptată de tensiune la bornele electrolizorului (dreapta *ab* de pe fig.7.20). În tot acest timp electroliza se desfăşoară normal, pînă la atingerea unei valori oarecare maxime $I_{cr}$, corespunzătoare densităţii de curent anodice critice $i_{cr}$. Creşterea în continuare a intensităţii se soldează cu o creştere bruscă a tensiunii la valoarea $V_{ea}$ cu o

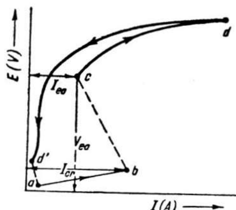



Fig. 7.20. Evidențierea efectului anodic.

concomitentă scădere de intensitate de curent pînă la valoarea $I_{ea}$ (porțiunea *bc*.) Acest moment corespunde apariției efectului anodic și se caracterizează prin descărcările în formă de arc la limita anod-electrolit. Prin creșterea ulterioară a intensității de curent tensiunea crește lent după curba *cd* și atinge valoarea limită a tensiunii sursei de curent.

Să urmărim procesul invers — de micșorare a intensității de curent. Coborîrea intensității produce o coborîre de tensiune, dar de această dată, după o altă curbă *dd'*, care se situează de obicei deasupra curbei *cd*. Efectul anodic continuă să se manifeste și valori ale intensității (și tensiunii) mult mai mici decît cele inițiale; fenomenul este asemănător cu o histereză. La un moment dat, tensiunea scade brusc *d'a*, iar electroliza se continuă normal. Intensitatea de curent la care efectul anodic încetează este de obicei mai mică (de exemplu 0,05 — 0,10 A) decît valoarea la care apare fenomenul (0,25 — 0,3 A; valorile se referă la electroliza aluminiului cu anod de grafit).

Intensității critice, peste care apare efectul anodic, îi corespunde o densitate critică $i_{cr}$, definită prin raportul:

$$i_{cr} = \frac{I_{cr}}{s_a} \text{ A/cm}^2 \tag{7.23}$$

unde $s_a$ este suprafața anodului aflată în contact cu electrolitul.

Valoarea densității critice depinde de o serie de factori; cum sînt: compoziția fazei topite și a fazei gazoase, prezența în electrolit a unor ioni superficiali activi, care modifică tensiunea interfazică la limita anod/electrolit, materialul anodului și temperatura sării topite.

Astfel, la electroliza cu anod de cărbune, $i_{cr}$ este mai mare pentru clorurile alcaline topite decît pentru clorurile alcalino-pămîntoase. Apoi $i_{cr}$ crește în seria halogenurilor alcaline de la LiCl(LiF) → NaCl(NaF) → → KCl(KF), corespunzător cu micșorarea tensiunii interfazice a acestor săruri la limita topitură-cărbune; $i_{cr}$ variază în același sens cu raza cationului, dar variază invers cu unghiul de racord (unghi marginal de umectare), după cum se vede în tabelul 7.20.

Grație valorilor mari ale lui $i_{cr}$, electroliza NaCl, KCl și a $MgCl_2$ se poate efectua la densități de curent inferioare celei critice.

Efectul anodic apare mai des la prepararea calciului din $CaCl_2$. Aceasta se explică printr-o mare tensiune interfazică la limita topitură/cărbune mai mare ca la clorurile alcaline. Ba mai mult, electroliza ignee a $CaCl_2$ pure nici nu se poate efectua, deoarece de pe la $i = 0{,}01$ A/cm² efectul anodic se manifestă deja. De aceea, pentru desfășurarea normală a electrolizei (fără efect anodic), clorurii de calciu i se adaugă KCl, superficial activă, care coboară tensiunea interfazică, micșorează unghiul de racord și implicit ridică $i_{cr}$.

**Variația unghiului de racord cu natura sării și a electrodului**

| Sarea | T(°C) | electrod | unghi de racord (°) | $i_{cr}$ (A/cm²) |
|---|---|---|---|---|
| KCl | 800 | cărbune | 28 | 6,30 |
| NaCl | 850 | cărbune | 78 | 3,28 |
| LiCl | 650 | cărbune | — | 2,03 |
| $BaCl_2$ | 1 000 | cărbune | 116 | 0,83 |
| KF | 850 | cărbune | 49 | 6,33 |
| NaF | 1 000 | cărbune | 75 | 4,12 |
| LiF | 850 | cărbune | 134 | 0,48 |
| $Na_3AlF$ | 1 000 | cărbune | 134 | 0,45 |
| KCl | 800 | grafit | 32 | 2,62 |
| NaCl | 850 | grafit | 102 | 1,80 |
| LiCl | 650 | grafit | — | 1,53 |
| $BaCl_2$ | 1 000 | grafit | 124 | 0,56 |
| $Na_3AlF_6$ | 1 000 | grafit | 144 | 0,31 |

La electroliza topiturilor criolitice de alumină, densitatea de curent anodică este superioară lui $i_{cr}$ corespunzătoare criolitei pure. În aceste topituri, o sărăcire în alumină înrăutățește umectarea anodului de către electrolit, valoarea $i_{cr}$ se micșorează (0,4 — 0,5 A/cm²) și apare efectul anodic, care dispare din nou la o ridicare a concentrației de $Al_2O_3$. Același efect favorabil, de creștere a lui $i_{cr}$ îl manifestă și alți oxizi metalici adăugați criolitei (v.fig.7.21). S-a menționat că unghiul de racord și $i_{cr}$ variază invers. În figura 7.22 acest lucru este ilustrat pentru amestecul de criolită + alumină.

Densitatea critică va fi cu atît mai mare cu cît sarea dată „udă" mai bine materialul din care e confecționat anodul. Măsurători de unghi de racord θ efectuate în criolită, pe diverse sorturi de cărbune, platină și $Al_2O_3$ au arătat că θ este considerabil mai mic pe platină și $Al_2O_3$ decît pe cărbune. Corespunzător cu aceasta la electroliza soluției criolitice de alumină cu anod de platină, densitatea critică este mult mai mare decît în cazul electrolizei cu anozi pe bază de carbon; pe aceștia din urmă $i_{cr}$ e cuprinsă între 0,31 — 0,76 A/cm².

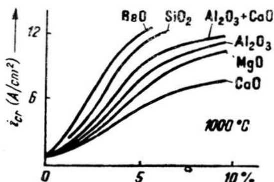



Fig. 7.21. Efectul adaosului de oxizi asupra densității de curent critice, $i_{cr}$.

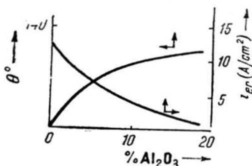



Fig. 7.22. Variația inversă a unghiului de racord θ și a densității de curent critice $i_{cr}$.

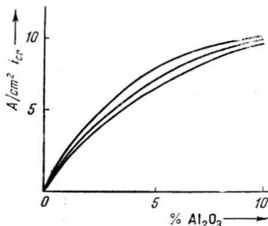



Fig. 7.23. Variaţia densităţii de curent critice, $i_{cr}$, cu concentraţia de alumină, pe diverse sorturi de cărbune.

Curbele referitoare la diferiţi anozi pe bază de carbon sînt relativ apropiate (fig.7.23) şi, în domeniul de concentraţie cuprins între 3 şi 10% $Al_2O_3$, ele sînt redate satisfăcător de ecuaţia:

$$i_{cr}(\mathrm{A/cm^2}) = i_{cr,0} + bp, \qquad (7.24)$$

unde $i_{cr,0}$ este densitatea critică în criolită pură, cu acelaşi anod, $b$ — o constantă depinzînd de materialul anodului şi $p$ — concentraţia procentuală în alumină a topiturii.

Densitatea de curent $i_{cr}$ înregistrează valori ridicate pe metale, deoarece ele sînt foarte bine „udate" în general de topituri şi în special de criolită. De aceea pe metale, chiar la densităţi de curent mari, efectul anodic nu se sesizează.

S-a constatat că unghiul de racord este influenţat pe lîngă natura electrodului, şi de faza gazoasă în contact cu electrolizorul şi de natura lichidului. Dependenţa lui $i_{cr}$ de natura gazului în contact cu electrolizorul şi compoziţia electrolitului, este ilustrată de tabelul 7.21.

*Tabelul 7.21*

**Variaţia intensităţii şi a densităţii de curent critice cu natura gazului aflat în contact cu electrolizorul**

| Compoziţia topiturii | Faza gazoasă | $I_{cr}$ (A) | $i_{cr}$ (A/cm²) |
|---|---|---|---|
| 2,5 NaF : $AlF_3$ + 5% $Al_2O_3$ | Ar | 8,8 | 7,75 |
| | $N_2$ | 9,0 | 7,92 |
| | $CO_2$ | 9,2 | 8,10 |
| | aer | 9,4 | 8,25 |
| 2,5 NaF : $AlF_3$ + 3% $Al_2O_3$ | Ar | 8,2 | 7,22 |
| | $N_2$ | 8,6 | /7,56 |
| | $CO_2$ | 9,0 | 7,97 |
| | aer | 9,3 | 8,19 |

Din datele tabelului rezultă că în atmosferă de argon se obţin mărimile critice minime şi în aer, cele maxime, fără ca variaţia lor să fie esenţială. O acţiune mult mai pronunţată manifestă compoziţia băii electrolitice. Aşa de exemplu diferenţa dintre valorile $i_{cr}$ corespunzătoare la o variaţie a conţinutului în $Al_2O_3$ de la 0 la 10% este mai mare de 10 A/cm².

În sfîrşit, trebuie să se menţioneze şi rolul temperaturii asupra unghiului de contact. La topiturile de criolită-alumină, ridicarea temperaturii cauzează o micşorare a unghiului de contact şi prin urmare o mărire a densităţii de curent $i_{cr}$. Deci, ridicarea temperaturii reduce şansele de manifestare a efectului anodic.

## 7.6.5 CAUZELE EFECTULUI ANODIC

Efectul anodic a constituit obiectul multor cercetări şi apariţia lui a primit diverse explicaţii, dintre care unele sînt redate în cele ce urmează.

O explicaţie mai degrabă particulară, referitoare la electroliza fluorurilor, în special a criolitei, are în vedere modificarea stării suprafeţei anodice de către $F_2$ degajat. Acesta fărîmiţează superficial anodul de cărbune, iar pulberea formată împiedică umectarea ulterioară a anodului de către electrolit. Apariţia oxigenului în urma adaosului de $Al_2O_3$ în electrolit facilitează îndepărtarea pulberii prin oxidarea ei la $CO_2$, suprafaţa recăpătîndu-şi capacitatea de umectare. Teoria este însă incapabilă să explice îndepărtarea efectului anodic la electroliza unor cloruri de metale alcalino-pămîntoase, prin adaos de cloruri alcaline.

După o altă teorie, efectul anodic s-ar explica prin schimbarea încărcăturii electrostatice a a bulelor de gaz formate la anod. W a r t e n b e r g a presupus că semnul încărcăturii bulelor de gaz se modifică prin trecerea de la sarea pură la sarea conţinînd oxizi. Gazele provenind din electroliţii conţinînd oxizi sînt încărcate pozitiv şi de aceea se depărtează de anod repede. La dispariţia oxizilor din electrolit, încărcătura bulelor se schimbă din + în —, ceea ce are ca efect reţinerea lor pe suprafaţa anodului. Fenomenul măreşte rezistenţa la trecerea curentului şi cauzează efectul anodic. Mai tîrziu însă K a b a n o v şi F r u m k i n au arătat că fixarea bulelor de gaz pe suprafaţa anodului nu poate fi explicată prin forţe de natură electrostatică, ea depinzînd de tensiunea superficială sau interfazică de la limita gaz-anod solid-electrolit.

Efectul anodic poate fi cauzat de modificarea tensiunii superficiale la limita dintre electrolit şi anod (modificarea umectării anodului de către electrolit). Această teorie este verificată experimental de multe cercetări.

Cercetările demonstrează că mărimea $i_{cr}$ este dependentă de capacitatea electrolitului topit de a umecta suprafeţe solide. Cu cît topitura udă mai bine suprafaţa anodului, cu atît e mai mică tensiunea superficială a sării topite la limita cu anodul, cu atît e mai ridicată $i_{cr}$ şi mai puţin probabilă apariţia efectului anodic şi reciproc.

La electroliza topiturii criolitice de alumină, mecanismul acestui fenomen poate fi explicat mai amănunţit, în felul următor. Deoarece prezenţa aluminei în criolită topită determină coborîrea tensiunii superficiale interfazice la limita cu anodul de cărbune (în urma apariţiei ionilor $O^{2-}$, $AlO^+$, $AlO_2^-$), rezultă că topiturile de criolită, care conţin o cantitate suficientă de alumină dizolvată, vor uda bine suprafaţa anodului; de aceea electroliza poate fi efectuată cu densităţi de curent anodice destul de mari (0,8—1,0 A/cm²). În aceste condiţii, bulele de gaz anodic se desprind cu uşurinţă de pe suprafaţa anodului şi au tensiune superficială interfazică gaz/anod, mare (vezi fig. 7.24 *a*). Pe măsură ce electroliza progresează, concentraţia de alumină se micşorează, iar tensiunea superficială interfazică anod-electrolit se măreşte o dată cu creşterea unghiului de racord; concomitent se reduce gradul de umectare al anodului de către electrolit. Din acest motiv bulele de gaz cresc în dimensiune şi se vor desprinde mai greu de pe suprafaţa anodului (fig. 7.24 *b*). La un conţinut oarecare, minim în alumină, cînd densitatea de curent anodică atinge $i_{cr}$, tensiunea superficială interfazică electrolit/anod devine destul de mare pentru ca bulele de gaz să îndepărteze relativ uşor electrolitul de pe suprafaţa anodului, formînd o peliculă continuă de gaz, greu de îndepărtat.

Forma bulelor de gaz de pe suprafaţa anodului e determinată de raportul în care stau tensiunile interfazice, la limita solid-lichid $(\tau_{s,1})$ şi solid-gaz $(\tau_{s,g})$, precum şi la limita lichid-gaz $(\tau_{1,g})$ (fig. 7.25—7.27).

Dacă topitura udă suprafaţa anodului mai bine decît gazul, atunci $\tau_{s,g} > \tau_{s,1}$, iar bulele de gaz de pe suprafaţa solidă vor avea forma indicată în figura 7.26 *b*. Dacă topitura udă slab suprafaţa solidă a anodului, atunci $\tau_{s,g}$ se micşorează, devenind mai mic decît $\tau_{s,1}$, iar bulele de gaz vor avea forma indicată de figura 7.27 *b*.

Dacă topitura udă slab suprafaţa solidă a anodului ($\theta > 90°$, fig. 7.26 *a*) atunci, după dezlipirea gazului, pe suprafaţa anodului, se păstrează un germen al bulei de gaz desprinse, care facilitează considerabil apariţia unei noi bule. De asemenea, formarea bulei va fi favorizată şi de forţele de adsorbţie, deosebit de mari pe suprafaţa solidă slab umectată de topitură.

Adăugarea de noi cantităţi de alumină se soldează cu coborîrea tensiunii superficiale interfazice electrolit-anod; electrolitul udă din nou

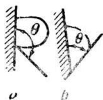


Fig. 7.24. Unghiuri de racord la interfaţa topitură-electrod.

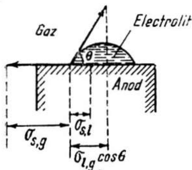



Fig. 7.25. Schema forțelor superficiale pe suprafața solidă.

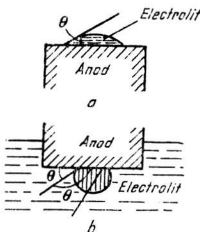



Fig. 7.26.
*a* — Umectarea suprafeței anodului de către electrolit; *b* — forma bulelor de gazul anodic la electroliza normală.

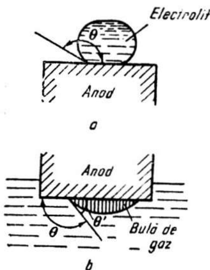



Fig. 7.27.
*a* — Umectarea suprafaței anodului de către electrolit și *b* — forma bulelor gazului anodic în timpul efectului anodic

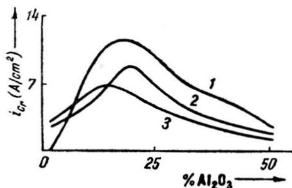



Fig. 7.28. Variația lui $i_{cr}$ cu conținutul de alumină în topituri avînd diverse raporturi criolitice.

bine suprafața anodului, iar pelicula continuă de gaz se destramă, restabilindu-se regimul de electroliză normal.

Pe figura 7.28 s-a reprezentat dependența lui $i_{cr}$ de conținutul de alumină din electrolit, la raporturi criolitice de 3 (curba *1*), 2,7, (*2*) și 2,2(*3*). Se observă că $i_{cr}$ crește inițial, atinge un maxim, ca apoi să scadă. Maximul de pe curbe corespunde limitei de solubilitate a oxidului de aluminiu în criolită (1000 °C). Scăderea ulterioară se datorează creșterii de tensiune superficială interfazică, provocată de $Al_2O_3$ rămas nedizolvat (fig. 7.28).

Înrăutățirea umectării anodului de către electrolit sub influența excesului de alumină rămasă nedizolvată se poate explica în felul următor. În acord cu concepțiile actuale, umectarea reprezintă o fixare prin adsorbție a lichidului pe straturile superficiale ale solidului. În procesul adsorbției, un mare rol joacă cîmpul de forțe ce acționează între o particulă oarecare (cristal, moleculă etc.) de adsorbant și o particulă de substanță care se adsoarbe. De aceea, aici trebuie să se ia în considerare nu numai cîmpul de forță de la suprafața adsorbantului (anod) ci și cel creat de particulele solide de $Al_2O_3$, dispersate în masa de topitură. Cîmpul de forțe de la suprafața adsorbantului poate fi saturat de cîmpurile de forță ale particulelor solide de $Al_2O_3$, slăbindu-se astfel intensitatea adsorbției lichidului pe suprafața anodului și înrăutățindu-se umectarea suprafeței solide, ceea ce în ultimă instanță duce la creșterea probabilității de apariție a efectului anodic.

## 7.6.6 ELECTROLIZA SĂRURILOR TOPITE CU ANOZI SOLUBILI. RAFINAREA ELECTROLITICĂ A ALUMINIULUI

Deosebirile dintre procesele anodice în săruri topite depind în mare măsură de caracterul solubil sau insolubil al anodului în timpul electrolizei.

La anozii solubili procesul constă în dizolvarea (oxidarea) metalului, sub influenţa curentului electric:



$$Ag - e \rightarrow Ag^{+} \qquad (7.XXIII)$$



$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+} \qquad (7.XXIV)$$



$$Al - 3e \rightarrow Al^{3+} \qquad (7.XXV)$$

Lucrurile se complică atunci cînd anodul este alcătuit dintr-un aliaj. Dacă în aliajul anodului metalul în exces se găseşte în aceeaşi fază cu ceilalţi componenţi metalici şi deci nu formează combinaţii chimice sau soluţii solide, solubilizarea anodului va începe cu metalul avînd potenţialul cel mai negativ. Dacă două metale din componenţa anodului formează o soluţie solidă, potenţialul de solubilizare depinzînd de concentraţia componenţilor, va avea o valoare intermediară potenţialelor metalelor pure.

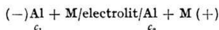
Rafinarea electrolitică a aluminiului constituie exemplu de proces tipic de electroliză ignee cu anod solubil. În acest caz aliajul lichid anodic constă din Al, Cu şi alte metale accidental prezente sub formă de impurităţi. Elementele mult mai electropozitive decît Al (Cu, Fe, Si etc.) nu se solubilizează pînă la o anumită valoare a concentraţiei lor în aliajul anodic, în timp ce metalele cu potenţial mult mai electronegativ, cum sînt: Na, Ca, Mg etc. trec în electrolit. Dacă nu se depăşeşte o anumită densitate de curent şi concentraţia nu creşte prea mult, K, Na, Ca, Mg nu se pot depune catodic şi deci rămîn în electrolitul topit. Dimpotrivă, elementele mai nobile ca Al (Cu, Fe, Si, Zn) prezente în anod se vor concentra în aceasta, nedizolvîndu-se în electrolit. Dacă însă electrolitul conţine ionii acestor metale, ei se vor descărca imediat la catod, impurificînd Al.

În afară de valoarea potenţialelor normale, la depunerea metalelor trebuie luate în considerare şi dependenţa potenţialului de concentraţie, temperatură şi densitatea de curent; cu cît densitatea de curent şi concentraţia ionilor cu potenţial negativ sînt mai mari, cu atît descărcarea lor se face mai uşor.

Tensiunea la bornele electrolizorului la rafinarea electrolitică a Al se compune din următoarele mărimi:

$$E = E_1 + E_2 + I\rho \frac{l}{s} + \sum IR \qquad (7.25)$$

unde $E_1$ este *FEM* a pilei de tip amalgam:



$$(-)\underset{c_1}{Al + M}/electrolit/\underset{c_2}{Al + M}\,(+)$$

unde $c_1$ şi $c_2$ reprezintă concentraţiile aluminiului metalic în cei doi electrozi; evident, $c_1 > c_2$;

$E_2$ este *FEM* a pilei de concentrație

$$(+)\ Al/Al^{3+}/Al^{3+}/Al\ (-)$$
$$c_1' > c_2'$$
(spațiu anodic) (spațiu catodic)

*FEM* $E_1$ apare de la începutul electrolizei, iar $E_2$ apare o dată cu creșterea concentrației ionilor $Al^{3+}$ de la anod, în urma căreia potențialul anodic față de electrolit devine mult mai pozitiv, în timp ce potențialul catodului, în urma micșorării concentrației $Al^{3+}$ din jurul său, devine mult mai negativ; $I\rho \frac{l}{s}$ este căderea de tensiune ohmică din electrolit, iar $\Sigma IR$ căderea de tensiune din conductori și de la contacte.

Dacă în timpul rafinării electrolitice procesul anodic ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$) ar fi echilibrat energetic de procesul catodic ($Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$) atunci căderea de tensiune de la bornele electrolizorului ar fi determinată numai de căderea de tensiune din electrolit $I\rho \frac{1}{s}$ și din conductori ($\Sigma IR$). Explicitînd $E_1$ și $E_2$, polarizarea totală de la polii electrolizorului se mai poate scrie și în felul următor:

$$E = \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{c_1'}{c_2'} + I\left(\rho \frac{l}{s} + R\right). \tag{7.26}$$

$E_1$ crește cu temperatura și cu scăderea concentrației Al din aliajul anodic (fig.7.29), iar $E_2$ crește brusc cu densitatea de curent, în domeniul valorilor mici ale acesteia ($\sim 0{,}1$ A/cm²); o creștere în continuare a densității de curent, influențează puțin valoarea lui $E_2$ (fig.7.30 și 7.31). Ridicarea temperaturii și agitarea electrolitului micșorează pe $E_2$ (fig. 7.31), iar prelungirea procesului de electroliză îl face să crească (fig.7.32 și 7.33).

Creșterea polarizării de concentrație cu durata procesului la o densitate de curent constantă, se explică prin modificarea concentrației ionilor din preajma electrozilor, imposibil de suprimat prin difuzie. În general polarizarea de la catod este de circa două ori mai mare decît la anod (fig. 7.32)

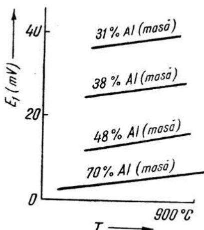



Fig. 7.29. Variația *FEM*, $E_1$, cu temperatura și cu concentrația de aluminiu din electrozi.

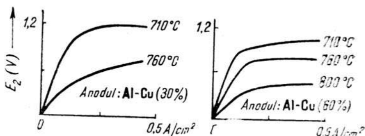
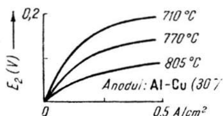



Fig. 7.30. Variația *FEM*, $E_2$, cu densitatea de curent, temperatura și compoziția anodului, în regim de electroliză fără agitare.



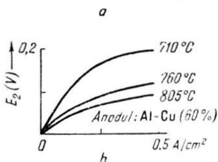




Fig. 7.31. Variaţia *FEM*, $E_2$, cu densitatea de curent, temperatura şi compoziţia anodului, în regim de agitare a electrolitului.

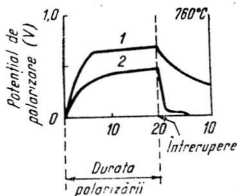



Fig. 7.32. Variaţia polarizării de concentraţie cu timpul la 760 °C

şi (7.33). După întreruperea curentului potenţialul anodului coboară brusc, iar după vreo 2 min se anulează. Supratensiunea de la catod (curba 1 fig.7.32) se micşorează mai lent; chiar după 10 min ea nu coboară sub 1/3 din valoarea iniţială. Ridicarea temperaturii accelerează coborîrea supratensiunii de la catod, care rămîne totuşi mai lentă decît cea de la anod (fig. 7.32 şi 7.33).

Deoarece electrodul conţine NaF, $AlF_3$ şi $BaCl_2$, care în topitură se găsesc ionizate la transportul curentului vor participa alături de $Al^{3+}$ şi ionii $Na^+$, $Ba^{2+}$, $F^-$, $Cl^-$ şi $AlF_6^{3-}$. Spre catod, curentul electrc va fii transportat de toţi cationii ($Al^{3+}$, $Ba^{2+}$, $Na^+$) însă avînd în vedere valoarea potenţialului de depunere, se va descărca numai ionul $Al^{3+}$, în timp ce ionii $Ba^{2+}$ şi $Na^+$ se aglomerează în spaţiul catodic. La anod, principalul proces constă în ionizarea (dizolvarea) aluminiului, fiindcă celelalte procese anodice posibile cum ar fi descărcarea ionilor $Cl^-$ şi $F^-$ necesită potenţiale mult mai pozitive.

Din cauza îmbogăţirii spaţiului catodic cu ioni $Ba^{2+}$, există pericolul cristalizării $BaF_2$, produs greu fuzibil dacă temperatura coboară sub o anumită valoare. Formarea $AlCl_3$, în cantităţi mici, la anod, este responsabilă pentru pierderile de Al înregistrate în cursul procesului. În general, procesul de rafinare electrolitică a aluminiului se caracterizează printr-un randament de curent mare; din cauza oxidării a mici cantităţi de Al la suprafaţa electrolitului, randamentul catodic este mai mic decît cel anodic.

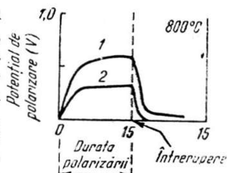



Fig. 7.33. Variaţia polarizării de concentraţie cu timpul la 800 °C.

### 7.6.7 ELECTROLIZA IGNEE CU CATOD METALIC LICHID

Folosirea catozilor lichizi la obţinerea unor metale şi aliaje prezintă un mare interes teoretic şi practic. Deosebit de important este procedeul pentru prepararea acelor metale care în stare pură se obţin foarte greu. Astfel, de exemplu, metalele alcaline se prepară electric cu un randament de curent mai mare pe catod lichid decît pe unul solid. Este bine cunoscut procedeul lui A s h k r o f t, foarte răspîndit în Norvegia, de obţinere a Na prin electroliza NaCl topite. Electroliza se efectuează în două băi îngemănate; într-o parte NaCl topit se electrolizează între anod de C şi catod de Pb topit. Aliajul de Pb-Na format este trecut în cea de-a doua despărţitură, unde el constituie anodul băii care conţine ca electrolit NaOH topit, la catod separîndu-se Na. Temperatura în prima despărţitură este de 770 °C, iar în a doua de 330 °C.

Unele aliaje ale magneziului se obţin cu un randament de curent superior atunci cînd catodul, lichid, este alcătuit din metalul care trebuie aliat cu Mg. O metodă de obţinere a aliajului de Mg-Pb, cu ulterioara extracţie a Mg a fost elaborată tot de A s h k r o f t. Ca electrolit se utilizează $MgCl_2$, tensiunea la borne este de 5 V, iar densitatea de curent catodic 1,6 $A/cm^2$. Tensiunea la bornele compartimentului unde se separă Mg din aliaj este de numai 2 V; baia de electroliză lucrează cu un randament de curent de 85% şi cu o investiţie de energie de 18,7 kWh/kg metal.

W e i n e r a încercat obţinerea aliajului de Al-Mg, folosind catod de Al topit. În laborator se poate utiliza un electrolizor din sticlă Jena greu fuzibilă, iar pentru scară industrială creuzete de grafit. Ca electrolit s-au utilizat carnalită deshidratată cu adaos de 2% $CaF_2$. Temperatura de lucru este cuprinsă între 600 şi 640 °C, densitatea de curent catodic 1,5 $A/cm^2$, $r_I = 90 - 92\%$, iar consum energetic 15 kWh/kg de Mg. Procedeul permite obţinerea de aliaje cu un conţinut mai mare de 90% Mg.

### 7.6.8 ELECTROLIZA IGNEE CU OBŢINEREA DE METALE SOLIDE

Prin depunerea electrolitică a metalelor la catod în stare solidă, are loc cristalizarea lor. Dimensiunile şi forma cristalelor depuse, precum şi aspectul macroscopic al depozitului depind de condiţiile electrolizei şi de compoziţia electrolitului.

Viteza de depunere şi caracterul depozitului metalic obţinut în cursul electrolizei ignee depinde de o serie de factori; cum sînt: viteza de transport a ionilor spre catod, potenţialul de depunere al metalului pe catodul dat, temperatura, densitatea de curent şi viteza de fixare a atomilor în reţeaua metalică.

Cauza principală a vitezei limitate de creştere a cristalelor o constituie piedicile ce trebuie învinse de ionii care se depun, pentru a ajunge în zonele unde are loc dezvoltarea cristalelor. De obicei în jurul cristalelor

singulare, în timpul creşterii lor, apare o zonă de electrolit sărăcită în ionii metalului dat (strat de difuzie). Deficitul de ioni metalici din stratul de difuzie măreşte neomogenitatea dezvoltării depozitului catodic în urma împrăştierii liniilor de forţă ale curentului. De aceea, ionii metalici se vor depune pe acele părţi ale suprafeţei catodice în apropierea cărora concentraţia lor este mai mare. Cu cît electrolitul sărăceşte mai repede în ionii metalici în jurul cristalelor care se dezvoltă şi cu cît mai des se dispersează liniile de forţă ale curentului, cu atît depozitul va fi mai spongios (afînat) şi mai microcristalin.

Cristalele care se dezvoltă pe catod se pasivează în timpul în care viteza de depunere a metalului se micşorează. Printre cauzele acestei pasivări, se pot menţiona: formarea de pelicule de oxid; depunerea pe feţele cristalelor a unei pelicule subţiri de substanţe nemetalice, insolubile în electrolit; adsorbţia de substanţe superficial active etc.

Creşterea cristalelor este puternic influenţată de densitatea de curent de la catod. Dacă electroliza se efectuează cu intensitate de curent constantă, densitatea de curent catodică se modifică treptat: prin apariţia de noi cristale pe catod şi dezvoltarea lor, se măreşte suprafaţa activă, iar dacă intensitatea de curent este constantă, densitatea de curent scade progresiv. La scăderea sub o anumită limită a densităţii de curent, se manifestă pasivarea unor feţe ale cristalului, depunerea metalului continuînd numai pe feţele active; în acest caz metalul care se depune se dezvoltă în formă de ace. Dacă intensitatea de curent se măreşte, viteza de depunere depăşeşte pe cea de pasivare, suprafaţa activă se dezvoltă mult, ceea ce produce o scădere corespunzătoare a densităţii de curent şi regimul de electroliză revine la cel iniţial.

Mărirea tensiunii aplicate cauzează o creştere rapidă a numărului de cristale de pe catod. Prin urmare, pasivarea catodului se poate evita şi prin ridicarea tensiunii aplicate. De aceea, pentru a realiza o acoperire uniformă a catodului, acesta poate fi polarizat cu o mare densitate de curent, la începutul electrolizei. De această dată, numărul cristalelor care se formează pe catod depinde de starea superficială a electrodului: cu cît este mai activă, cu atît este mai mare numărul cristalelor care se formează.

Ridicarea temperaturii băii de electroliză pînă la o anumită valoare influenţează favorabil viteza de formare a germenilor şi de creştere a cristalelor. După atingerea unui maxim, se înregistrează o scădere a acestor viteze. Acţiunea favorabilă a temperaturii — pînă la o valoare determinată se explică prin accelerarea ionilor şi micşorarea potenţialului de descărcare. Efectul contrar, constatat după depăşirea unei temperaturi determinate, se explică prin mărirea vitezei de dizolvare a micilor cristale depuse, care în anumite puncte depăşeşte viteza lor de depunere.

Depunerea electrolitică a metalelor în stare solidă din săruri topite se întrebuinţează în cazul obţinerii unor metale greu fuzibile cum sînt Be, Ti şi o serie de alte metale rare. Metalele greu fuzibile se pot obţine pe cale electrolitică în stare de puritate mai avansată decît prin metodele termice, dar produşii obţinuţi electrolitic trebuie feriţi de acţiunea oxigenului atmosferic. Tot pe cale electrolitică se pot depune din sărurile lor

topite, straturi subțiri și continue de metale greu fuzibile, pe alte metale de bază.

Electrodepunerea Be solid se poate realiza prin mai multe metode.

Astfel, unul din procedee utilizează ca electrolit următorul amestec de săruri: $BeF_2 \cdot NaF$ și $BaF_2$, cea din urmă adăugîndu-se într-o proporție de 10 — 15%. Ca electrolizor se folosește un creuzet de grafit. În partea superioară a creuzetului se fixează un inel de oțel răcit cu apă și prevăzut cu clame pentru doi electrozi. Între aceștia se găsește catodul, care atinge doar suprafața topiturii și care în cursul electrolizei urcă lent. Catodul constă tocmai dintr-o baghetă de fier, prevăzută cu vîrf de Be și răcită cu apă, pe care se depune metalul. În timpul electrolizei, catodul se rotește în jurul său ceea ce determină o depunere uniformă a metalului. Procesul se desfășoară la 1200°C, în atmosferă de azot. Metalul depus se obține în stare de mare puritate, sub formă de cristale mari.

Recent a fost elaborat procedeul de obținere a Be metalic pur, prin electroliza $BeCl_2$ în topitură de NaCl (B e l i a e v). Electrolitul întrebuințat se apropie de compoziția eutecticului $BeCl_2$-NaCl și are o temperatură de topire de 215°C. Electroliza se efectuează la 350°C cu anod de grafit și catod de nichel, pe care Be se depune sub formă de cristale cu aspect solzos.

D e l i m a r s k i și S k o b e ț au măsurat tensiunea de descompunere a eutecticului 51% (molar) $BeCl_2$ + 49% (molar) NaCl, în funcție de temperatură, cu anod de grafit și catod de Pt. S-au obținut următoarele valori:

2,08 V, la 420°C;

1,99 V, la 600°C;

1,93 V, la 700°C.

Pentru obținerea de acoperiri galvanice cu Be s-au făcut studii asupra electrolitului $2BeO \cdot 5BeF_2$, în amestec cu cloruri și fluoruri ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase.

Pentru a aprecia proprietățile depozitului electrolitic de Be s-a recurs, în majoritatea cazurilor, la depunerea pe plăci de Cu. În cursul electrolizei, cuprul se acoperă cu un depozit asemănător oțelului, care aderă foarte bine pe metalul de bază, deoarece parțial se formează un aliaj cu Be. Cele mai bune depuneri s-au făcut la temperaturi cuprinse între 700 și 800°C, iar o densitate de curent ce poate oscila între 0,6 și 1 $A/cm^2$ fără să prejudicieze natura și calitatea depozitului de Be metalic. La o densitate catodică de 1 $A/cm^2$ și durata de cîteva minute se obține un depozit uniform de Be/Cu. Dacă procesul este prelungit (30 min sau mai mult) și densitatea de curent se mărește se obține un strat macrocristalin, slab aderent. Forma (macrocristalină) și aderența slabă se explică prin aceea că la densități de curent atît de mari viteza de depunere a Be depășește net viteza sa de difuzie în Cu. Depozite uniforme se realizează cu o intensitate de curent de 5 A, sub o tensiune de 3 V, pe o suprafață catodică de cupru avînd 50 $cm^2$, timp de 10 min, la 750°C.

La 900°C, Be se depune din topitura de $BeF_2 + BaCl_2$, și pe fier, și pe nichel, formînd și aici parțial, aliaje cu metalele de bază.

Pe Al sau duraluminiu Be se depune sub formă de strat aproape negru, conferind acestora o duritate superficială pronunţată.

O serie de metale greu fuzibile se obţin sub formă de praf prin electroliza sărurilor topite. Astfel, praful de Ta pur se obţine prin electroliza amestecului KCl (42%) + KF (43%) + $K_2TaF_6$ (10%) şi $Ta_2O_5$, aflat în stare topită. Alegerea materialului pentru electrolizor şi anod constituie o mare dificultate; utilizarea anodului de grafit duce la impurificarea metalului cu carbon, ceea ce nu este de dorit. $Ta_2O_5$ manifestă o influenţă pozitivă asupra electrolizei; în prezenţa sa, produs ieftin şi accesibil, electroliza se desfăşoară fără efect anodic şi cu un mare randament de curent. Prezenţa clorurilor favorizează de asemenea creşterea randamentului de curent.

Asupra mecanismului de depunere electrolitică a Ta din topituri, există două puncte de vedere. Conform unuia, electroliza are loc, în principal, prin reducerea tantalului pentavalent conform reacţiilor parţiale:



$$2Ta_2O_5 \rightarrow 4Ta^{5+} + 10\ O^{2-} \quad (7.\ XXVI)$$



$$4Ta^{5+} + 20\ e^- \rightarrow 4Ta \quad (7.XXVII)$$

sau



$$10\ O^{2-} - 20\ e^- \rightarrow 5O_2 \quad (7.\ XXVIII)$$

global:



$$2Ta_2O_5 \rightarrow 5O_2 + 4Ta \quad (7.\ XXIX)$$

Alţii explică reducerea Ta cu ajutorul potasiului, depus la catod şi care apoi ar reduce ionii ce conţin Ta, pînă la forma finală de Ta metalic.

În acelaşi mod se pot obţine Mo, W, Ti, Zr. Deşi Mo şi W se obţin de obicei prin reducerea oxizilor lor cu $H_2$ sau C, astăzi se insistă din ce în ce mai mult asupra preparării lor pe cale de electroliză ignee.

Încă în 1925, W a fost obţinut prin electroliza $Na_2WO_4$, la 950 °C, cu o densitate de curent de 0,15 A/cm² şi cu un randament de curent de 60 — 80%. Produsul obţinut (pulbere de W) conţine 99,3% W.

Astăzi W se poate prepara prin electroliza unor săruri complexe conţinînd fosfaţi şi boraţi; compoziţia electrolitului este 7 moli $Na_4P_2O_7$ + + 3 moli $NaPO_3$ + 4 moli $WO_3$ + 15 moli NaCl; o capsulă de grafit serveşte drept catod şi o bară de grafit, anod. Randamentul de curent $r_I = 88\%$, $i_{cat} = 0{,}35$ A/cm², iar temperatura 900 °C.

Obţinerea Ti metalic pe cale electrolitică din topituri a fost urmărită pe multe căi; diversele procedee prezintă unele neajunsuri, din care cauză nu se pot extinde la scară industrială.

C o r d n e r şi W o r n e r recomandă un electrolit pe bază ne cloruri, în atmosferă de hidrogen. Ca dizolvant se întrebuinţează amestecul eutectic de LiCl (60%) şi KCl (40%). $TiCl_4$ se introduce într-un electrolizor închis ermetic, în care se reduce, cu hidrogen pînă la $TiCl_3$ prin dizolvarea ulterioară a $TiCl_3$ temperatura de topire coboară pînă la 343 °C. Electroliza se efectuează la 550 °C cu catod de W, la tensiunea de 1 — 2 V şi cu densitatea de curent de 6 A/cm². Randamentul de curent este de 60%. Titanul, în stare de pulbere, astfel obţinut este microcristalin.

În lucrări mai recente pentru electroliză, se recomandă amestecul $K_2TiF_6 + NaCl$.

Fe și Cu se pot acoperi cu Ti pe cale electrolitică, folosind anod solubil de Zn-Ti. Procesul se desfășoară la 300 °C și cu densitatea de curent de 0,5 A/cm².

La prepararea electrolitică a Zr se recomandă să se plece de la $K_2ZrF_6$ adiționat de o clorură alcalină de K sau Na. Temperatura de topire a acestui amestec este de circa 790 °C, temperatura de electroliză de 850 °C, tensiunea 3,5 — 4 V și densitatea de curent inițială 2,5 — 4 A/cm². Randamentul de curent 60 — 64%. Ca anod se folosește o capsulă de grafit, iar drept catod, o bară de oțel. Pentru a feri Zr obținut de oxidare, electroliza trebuie efectuată în atmosferă de argon. Metalul se depune sub formă de cristale mari argintii (0,3 — 0,5 mm).

## Bibliografie


1. A. F. , Alabîșev, M. F., Lantratov și A. G., Morașevski. *Reference Electrodes for Fused Salts,* Sigma Press, Washington, D. C., 1965
2. M., Blander (ed.), Molten Salt Chemistry, Interscience Publ., New York, London, Sidney, 1964, pp 535—606 și 681—733
3. Iu. K., Delimarski și D. F., Markov. Electrochemistry of Fused Salts, Sigma Press, Washington D. C., 1963
4. H., Eyring, D., Henderson și W., Jost. Physical Chemistry vol. IX b, Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970, cap. 10
5. G. J., Janz. *Molten Salt Handbook.* Academic Press, New York, 1967
6. G., Morand și J., Hladik. *Electrochimie des sels fondus.* Masson, Paris, 1969, vol. 1 și 2

# 8.

# ELECTROCHIMIA GAZELOR

## 8.1 APARIȚIA DESCĂRCĂRILOR ÎN GAZE

Dacă între electrozii $A$ și $C$, plasați într-un gaz (fig. 8.1) se realizează o diferență de potențial, care se mărește treptat, curentul slab care apare inițial în circuit se va supune legii lui O h m. Apariția acestui curent este legată de așa numita conductibilitate electrică inițială, condiționată de prezența în gaz a unor ioni, care se formează neîncetat sub acțiunea luminii, a razelor cosmice, a radioactivității. O creștere în continuare a gradientului de potențial se soldează cu dispariția proporționalității dintre $V$ și $I$ și curentul atinge o valoare cuasiconstantă, de saturație. Aceasta se întîmplă începînd de la o valoare $\mathcal{E}$ a gradientului de potențial pentru care ionii formați între electrozi și cei veniți din afara sînt accelerați și izbutesc să ajungă la electrozi înainte de dispariția lor (descărcare pe electrozi). Fenomenul se numește descărcare neîntreținută, deoarece prin îndepărtarea factorilor de ionizare internă a gazului, curentul se anulează (fig. 8.2). La valori și mai mari ale gradientului de potențial, $I$ începe din nou să crească. Valoarea $\mathcal{E}$ la care $I$ crește din nou depinde de natura gazului și e direct proporțională cu presiunea acestuia. Raportul $\mathcal{E}/p$ numit gradient de potențial relativ exprimat de obicei în V/cm mm Hg este o caracteristică a gazului și se găsește în domeniul cuprins între 2 și 5 la gazele rare și urcă pînă la 20 pentru azot și aer. Mai departe, dacă se păstrează constant raportul $\mathcal{E}/p$, în domeniul situat la dreapta punctului $B$ (fig. 8.2) $I$ depinde exponențial de distanța dintre electrozi.

$$I = I_0\, exp(\alpha,\ x), \tag{8.1}$$

unde $\alpha$ și $I_0$ sînt constante pentru un gradient de potențial relativ dat; $I_0$ este valoarea curentului pentru $x = 0$, iar $\alpha$ este coeficientul de ionizare pentru electroni sau primul coeficient T o w n s e n d.

Creșterea exponențială a curentului se datorează acțiunii ionizante a electronilor care dobîndesc energii suficiente pentru a deveni și ei agenți de ionizare.

Fie un electron care se mișcă în sensul cîmpului; pe unitatea de lungime el generează un număr $\alpha$ de perechi de particule încărcate (ioni + electroni). Electronii secundari vor genera

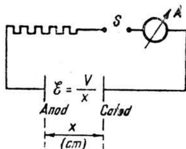



Fig. 8.1. Conductibilitatea electrică inițială a gazelor.

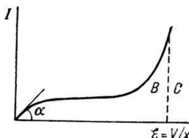



Fig. 8.2. Caracteristica $I$-$\varepsilon$ a unui gaz.

și ei perechi de ioni, în număr și mai mare, ceea ce duce la creșterea în lavină a curentului de electroni. Dacă într-un punct $x$ al spațiului dintre electrozi numărul de electroni în lavină este $n$, atunci după un parcurs $d$ în sensul cîmpului, numărul lor va crește cu

$$dn = \alpha n \, dx \tag{8.2}$$

limitele de integrare sînt 0 și $x$ pentru $x$ și respectiv $n_0$ și $n$ pentru $n$. Deci:

$$\int_{n_0}^{n} dn = \alpha n \int_{0}^{x} dx. \tag{8.3}$$

De unde:

$$\ln \frac{n}{n_0} = \alpha x \qquad \text{sau} \qquad n = n_0 \, exp\, (\alpha x). \tag{8.4}$$

Deoarece

$$I = ne_0 \qquad \text{și} \qquad I_0 = n_0 e_0,$$

unde $e_0$ reprezintă totdeauna sarcina elementară, după înlocuirea în ecuația (8.4) se obține tocmai relația (8.1).

La deducerea expresiei (8.1) nu s-a ținut seama și de acțiunea ionilor pozitivi, care se mișcă în sens contrar electronilor. De fapt, $\beta$, coeficientul corespunzător acestui efect de ionizare numit și al doilea coeficient Townsend, este mult mai mic decît $\alpha$, dar pentru calcule precise este bine să se țină seama și de el; expresia corectă este:

$$I = I_0 \frac{(\alpha - \beta)\, exp\, (\alpha - \beta) x}{\alpha - \beta\, exp\, (\alpha - \beta) x}. \tag{8.5}$$

Coeficienții $\alpha$ și $\beta$ sînt dependenți de gradientul de potențial relativ, $\mathcal{E}/p$ și de presiunea $p$:

$$\alpha = p \cdot f\left(\frac{\mathcal{E}}{p}\right). \tag{8.6}$$

sau

$$\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{\mathcal{E}}{p}\right). \tag{8. 6a}$$

O relație analoagă se poate scrie și pentru $\beta$. Funcția f este de formă exponențială:

$$\frac{\alpha}{p} = A\, exp\left[-B / \left(\frac{\mathcal{E}}{p}\right)\right], \tag{8.7}$$

unde $A$ și $B$ sînt constante.

Raportul $\alpha/p$ are un sens fizic determinat: deoarece $\frac{l}{p}$ este proporțional cu liberul parcurs mijlociu $l$ al electronului, $\alpha/p$ este proporțional cu $\alpha/l$, adică numărul mediu de perechi de ioni creați în sensul cîmpului și de-a lungul drumului liber mijlociu. Egalitatea (8.7) arată că $\alpha/p$ crește repede cu creșterea gradientului de potențial relativ. Cînd $\mathcal{E}/p$ a atins valori destul de mari (de exemplu 20 V/cm mm Hg, pentru aer), în transportul curentului încep să participe particulele încărcate (ioni și electroni) secundare, iar intensitatea de curent crește (domeniul $B$, fig. 8.2). În zona $B$ începe descărcarea obscură sau descărcarea lui Townsend, caracterizată printr-un curent relativ mic și prezența unei luminescențe slabe, datorată excitării moleculelor de către electronii accelarați de cîmp.

O mărire ulterioară a lui $\mathcal{E}$ aduce cu sine creșterea curentului, la început mai lent ($B$), iar apoi brusc la valori foarte mari determinate de rezistența interioară a tubului de descărcare și de mobilitatea purtătorilor de curenți, cu o paralelă luminescență vie a gazului. Fenomenul, care în aer la presiunea atmosferică se produce la $\mathcal{E} = 3 \cdot 10^4$ V/cm, se numește aprinderea descărcării gazoase, sau străpungerea mediului gazos. După străpungere, descăr-

carea devine independentă sau autoîntreţinută, deoarece ea însăşi produce particulele încărcate necesare pentru transportul curentului; întreţinerea ei nu mai reclamă acţiunea ionizantă internă.

După străpungere, conductibilitatea mediului gazos creşte foarte mult, iar tensiunea la electrozi scade repede pînă la aşa numita tensiune de ardere a descărcării. În funcţie de o serie întreagă de condiţii, descărcarea autoîntreţinută poate avea forme care se deosebesc atît prin natura cît şi prin caracterul proceselor elementare şi a distribuţiei potenţialului de-a lungul axei de descărcare. Principalele forme ale acestei descărcări sînt:

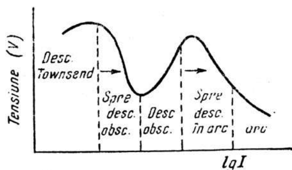



Fig. 8.3. Caracteristica descărcării în gaze.

- *scînteia*, caracterizată printr-o presiune $p \leqslant 1$ atm, distanţă mare între electrozi şi diferenţă de potenţial, $V$, mare, dar sursa de curent este de putere mică (bobină de inducţie);
- *descărcarea luminescentă*, caracterizată prin valori mijlocii ale rezistenţei interioare şi ale puterii curentului şi
- *descărcarea în arc* (*arcul*) unde rezistenţa este mică, dar presiunea gazului şi intensitatea sursei de curent sînt mari.

Descărcarea luminescentă se poate transforma treptat în arc, prin mărirea puterii curentului, prin micşorarea rezistenţei interioare şi prin mărirea presiunii.

În anumite condiţii speciale este posibilă descărcarea independentă (autoîntreţinută) încă de pe la valori ale tensiunii ce sînt insuficiente pentru străpungerea totală. Aceasta se întîmplă în cîmpuri foarte neomogene, la electrozi avînd secţiunea mică (vîrfuri ascuţite, sîrme subţiri); şi se întîlneşte la efectul Corona (fir de sîrmă, cilindru coaxial). Gradientul de potenţial este mare la suprafaţa firului şi se micşorează spre suprafaţa cilindrului proporţional cu $d^{-2}$, unde $d$ este distanţa de la fir la cilindru. În preajma firului $\mathcal{E}/p$ poate fi destul de mare pentru ca străpungerea să se realizeze, dar sub limita de străpungere la suprafaţa cilindrului. În jurul firului apare o luminescenţă, numită descărcarea independentă Corona.

Procesele elementare care se desfăşoară în diversele tipuri de descărcări sînt reflectate de caracteristicile tensiune — curent ale descărcării. În conductori lichizi sau solizi rezistenţa fiind independentă de intensitatea curentului, caracteristicile tensiune — curent, în acord cu legea lui Ohm, sînt liniare. Dimpotrivă la gaze, concentraţia transportorilor de curent (ioni) depinde de mulţi factori, şi în primul rînd de intensitatea curentului. De aceea de multe ori curba caracteristică volt — amperică este ondulată (fig. 8.3).

## 8.2 SCÎNTEIA. REACŢII CHIMICE ÎN SCÎNTEIE

Scînteia se formează la presiuni mari ale gazului şi la o tensiune de străpungere (disruptivă) mare. Datorită creşterii concentraţiei purtătorilor de sarcină în momentul străpungerii, intensitatea curentului creşte şi ea brusc la valori foarte mari. Dacă însă puterea sursei de curent este mică sau rezistenţa circuitului mare, creşterea de curent nu poate avea loc şi descărcarea încetează. Prin întreruperea curentului tensiunea la electrozi creşte din nou, pînă cînd se produce o nouă străpungere ş.a.m.d., astfel că procesul de trecere a curentului prin gaz are în acest caz un caracter discontinuu. Descărcarea apare ca un drum luminos în zig-zag (canale ale scînteii). Creşterea temperaturii gazului în scînteie este considerabilă, cifrîndu-se la 10 000 °C şi mai mult. Din cauza creşterii bruşte de presiune în canalele scînteii, descărcarea e însoţită şi de un efect sonor (pocnituri, trăsnet).

Descărcarea sub formă de scînteie a fost prima formă de descărcare în gaze folosită la realizarea şi studierea unor reacţii chimice. Se citează

reacţiile de sinteză a $NH_3$, NO, HCN, $O_3$; reacţii de transformare şi descompunere a hidrocarburilor ş.a. Dar caracterul acestor cercetări a fost mai mult calitativ, urmărindu-se doar scopul preparativ. Din cauza complexităţii interacţiunii dintre scînteie şi diversele molecule reactante nici astăzi nu există o prelucrare cantitativă a acesteia. Se ştie însă că din cauza temperaturii foarte ridicate care ia naştere în canalele scînteii, moleculele gazoase se descompun în fragmente active (atomi şi radicali), a căror recombinare ulterioară în zone mai reci duce la formarea de molecule noi.

## 8.3 DESCĂRCAREA LUMINESCENTĂ. REACŢII CHIMICE ÎN DESCĂRCAREA LUMINESCENTĂ

Descărcarea luminescentă care apare în tubul de descărcare după străpungere la presiune mică şi la o rezistenţă interioară nu prea mică, se caracterizează printr-o distribuţie a domeniilor (sau zonelor) luminoase şi obscure după cum arată figura 8.4.

În figura 8.5 *a*, şi *b* se indică profilul căderii de potenţial, *V*, între electrozi şi al gradientului de potenţial $\mathcal{E}$ de-a lungul distanţei interelectrodice.

Cercetîndu-se intensitatea luminoasă a diverselor zone ale descărcării luminescente, compoziţia spectrală a radiaţiei luminoase, precum şi distribuţia potenţialului şi a gradientului de potenţial, s-a tras concluzia că procesele de bază, esenţial necesare pentru descărcarea staţionară se desfăşoară în domeniul din vecinătatea catodului.

Ionii pozitivi acceleraţi în domeniul căderii de potenţial catodice bombardează suprafaţa catodului şi smulg electroni din catod; acest bombardament constituie principala cauză a emisiei de electroni primari. Electronii

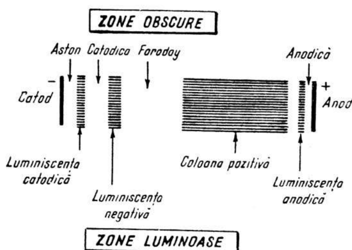



Fig. 8.4. Distribuţia zonelor obscure şi a celor luminoase în descărcarea luminiscentă.

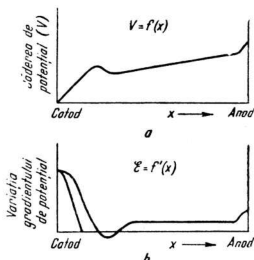



Fig. 8.5. Profilul căderii de potenţial şi a gradientului de potenţial la descărcarea luminiscentă.

primari au o energie inițială mică, astfel că nu pot nici excita și nici ioniza moleculele de gaz din tub. După ce parcurg în cîmpul electric un spațiu a cărui lungime depinde de natura gazului, dobîndesc suficientă energie pentru ca prin ciocniri să excite molecule de gaz. De aceea primul domeniu luminescent (catodic) este separat de catod prin domeniul obscur al lui A s t o n. Se știe însă că o dată cu creșterea energiei, probabilitatea excitării și ionizării moleculelor cu electroni trece printr-un maxim. Căpătînd accelerații și mai mari, electronii primari dobîndesc energii care depășesc pe cea corespunzătoare maximului de probabilitate de excitare; numărul de ciocniri eficace pentru excitare scade, paralel cu scăderea luminozității și apare zona obscură catodică. Pierzînd capacitatea de a excita moleculele, electronii dobîndesc capacitatea de a le ioniza. Dar, funcția de ionizare este esențial deosebită de funcția de excitare: ea crește monoton pînă la valori de 100 — 200 eV, în funcție de natura gazului. De aceea, în zona catodică obscură are loc o ionizare intensă a moleculelor de gaz, care duce la apariția de ioni pozitivi și electroni secundari a căror accelerare în cîmpul electric cauzează noi excitări și ionizări, în urma cărora apar electroni terțiari ș.a.m.d.

Astfel se explică succesiunea de zone luminoase cu zone obscure. Dacă anodul se găsește destul de aproape de catod, sau nu există obstacole (pereți) care să limiteze descărcarea, domeniul obscur al lui F a r a d a y se poate întinde pînă la anod și numai în vecinătatea lui apare o zonă îngustă luminoasă anodică, legată de căderea de potențial anodică, necesară pentru atragerea (captarea) și difuzarea electronilor. De aceea electronii cad pe anod cu energii destul de mari pentru a excita moleculele.

Dacă însă distanța dintre anod și catod este destul de mare și descărcarea e limitată de pereții tubului, mai apare încă o zonă luminoasă, coloana pozitivă, a cărei întindere se poate stabili după voie, mărind distanța dintre electrozi și mărind diferența de potențial aplicată între aceștia. Apariția coloanei pozitive este pusă în legătură cu dispariția particulelor încărcate pe pereții tubului.

Constanța cîmpului în coloana pozitivă a descărcării dovedește absența în acest domeniu a sarcinilor de volum și deci egalitatea concentrațiilor particulelor încărcate pozitiv și negativ. În același timp, buna conductibilitate electrică a ei este o mărturie a concentrației mari de particule încărcate (atingînd valori de ordinul $10^{12}/cm^3$). Această stare a materiei gazoase, caracterizată printr-o mare cantitate de particule încărcate, unde concentrațiile particulelor pozitive și negative sînt egale, astfel că în ansamblu, ea apare neutră (sau pe alocuri cuasi — neutră) se numește plasmă. Prin natura sa, plasma prezintă proprietăți asemănătoare pe de o parte cu starea metalică, iar pe de altă parte cu soluțiile de electroliți. Asemănarea cu starea metalică constă în aceea că în raport cu electronii rapizi, care constituie principalii transportori de curent, ionii pozitivi, mult mai greoi, se pot considera imobili și asemănători cu ionii care ocupă nodurile din rețeaua cristalină. Deosebirea față de starea metalică constă în aceea că gazul electronic din plasmă nu este degenerat. Egalitatea concentrațiilor particulelor încărcate pozitiv și negativ, care se mișcă într-un mediu vîscos, aseamănă plasma cu soluțiile de electroliți.

Între electronii plasmei au loc schimburi intense de energie, posibile grație mișcării lor în microcîmpurile ionilor pozitivi unii din electroni sînt accelerați, iar alții frînați de către aceste microcîmpuri. Aceste schimburi de energie stau la baza unei distribuții statistice a vitezelor electronilor, asemănător cu distribuția termică a lui M a x w e l l. De aceea este posibilă exprimarea așa-numitei temperaturi electronice a gazului electronic din plasmă, caracterizată prin energia cinetică medie a electronilor. Din cauza masei lor mici, a vitezei mari și a pierderilor neînsemnate de energie prin ciocniri, electronii plasmei posedă, la presiuni relativ mici, o energie medie superioară celorlalte particule din plasmă, cum sînt ionii și moleculele. Cu alte cuvinte, temperatura electronilor din plasma coloanei pozitive a descărcării luminescente poate depăși considerabil temperatura medie a gazului și atinge zeci de mii de grade față de temperaturile de zeci sau sute de grade ale gazului. În acest sens se vorbește despre așa — numitul caracter neizoterm al plasmei, caracteristic pentru descărcările în gaze avînd presiuni de ordinul mm sau zecimilor de mm Hg. Prin ridicarea presiunii schimbul energetic dintre electroni și particulele grele crește din cauza înmulțirii ciocnirilor, temperatura electronilor scade, dar cea a gazului crește și plasma poate deveni izotermă; temperatura se poate egala pentru electroni, ioni și molecule, în plasma arcului. Dacă rolul coloanei pozitive în descărcarea luminescentă este neglijabil, în schimb importanța ei practică pentru chimie și în tehnica iluminatului este foarte mare.

Reacțiile chimice care se desfășoară sub acțiunea temperaturilor înalte sînt însoțite de o scădere a entalpiei libere $G$ și evoluează pînă la starea de echilibru caracterizată prin valoarea minimă a lui $G$. De exemplu, pentru atingerea unui grad de disociere de 0,5 la presiunea de $10^{-3}$ atm (0,76 mm Hg.) hidrogenul gazos trebuie încălzit pînă la 2 600 °K. Amestecul gazos obținut, conținînd 66% moli de hidrogen atomic, va avea $G$ minim, adică se va găsi în echilibru; la temperatura de 800 °K amestecul de echilibru al hidrogenului nu conține decît ~ $10^{-8}$% atomi de hidrogen. Folosind descărcarea luminescentă disocierea totală a moleculelor $H_2$ se poate atinge, la aceeași temperatură de 800 °K. Obținerea unor concentrații atomice superioare este posibilă în descărcarea luminescentă și pentru alte specii, cum sînt $O_2$, $Cl_2$, $H_2O$, $NH_3$; hidrocarburile se pot descompune în radicali liberi, iar NO se poate sintetiza din elemente etc. Din punct de vedere termodinamic posibilitatea obținerii unor produși în concentrații supraechivalente echilibrului este legată de neomogenitatea termică a plasmei.

Energia conținută de gazul electronic poate fi preluată pentru activarea procesului chimic în moduri ce diferă de la o reacție la alta. În particular, disocierea moleculei $H_2$ se pare că are la bază următorul mecanism (fig.8.6). Prin ciocnirea cu electronii, molecula $H_2$ trece din starea normală de singlet $^1\Sigma_g^+$ în stare de triplet $^3\Sigma_g^+$. Pentru aceasta electronul trebuie să posede energia minimă de 11,4 eV, ceea ce corespunde la 85 000 °K. Întrucît procesul spontan invers este interzis de regula de selecție, din starea de triplet molecula va efectua tranziția ad-

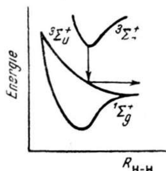


Fig. 8.6. Activarea disocierii moleculei $H_2$ prin descărcare luminiscentă.

misă pe nivelul nestabil ${}^3\Sigma_u^+$, se disociază în atomi normali şi radiază excesul de energie sub formă de spectru continu în ultraviolet.

W o o d a fost cel care a obţinut pentru întîia oară (1920) atomi de H cu ajutorul descărcărilor luminescente. În figura 8.7 este schiţată aparatura folosită în acest scop; ea constă dintr-un tub de descărcare din sticlă, lung de 2m, electrozi de aluminiu lucios. Intensitatea curentului este cuprinsă între 0,3 şi 0,4 A. Hidrogenul era întrodus la presiuni $p \leqslant 1$ mm Hg, cu viteza de 2—3 l/s. Atomii formaţi în descărcare se pot recombina în molecule practic numai pe pereţi; de aceea, dacă aceştia se dezactivează în privinţa recombinării prin adsorbire de $H_2O$ sau un strat de $H_3PO_4$, atomii H se pot extrage din descărcare şi păstra pentru utilizări ulterioare timp de circa o secundă.

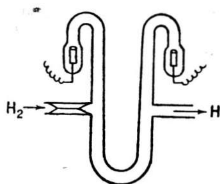


Fig. 8.7. Tub de descărcare folosit la disocierea hidrogenului molecular.

Pe aceeaşi cale este posibilă obţinerea de O, Cl şi de radicali simpli ca -OH din $H_2O$, $-CH_3$ din $CH_4$ ş.a.; de asemenea se pot obţine compuşi ca $H_2O_2$, $O_3$, NO.

Pentru obţinerea NO, descărcarea luminescentă se efectuează la presiuni mult mai mari (~ 100 mm Hg):



$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad (8.\ I)$$

Calculul termodinamic arată că prin ridicarea temperaturii concentraţia de echilibru a NO creşte şi trece printr-un maxim, a cărei valoare depinde de compoziţia gazului iniţial şi presiune. În cazul aerului (4. vol.$N_2$: 1 vol.$O_2$) la $p$ de 100 mm Hg, concentraţia de echilibru maximă este de aproximativ 3% (volum) NO şi corespunde la 3 000°K. În descărcarea luminescentă în regim staţionar şi pentru aceleaşi condiţii, [NO] este 11,3% (vol.).

## 8.4 DESCĂRCAREA ÎN ARC. REACŢII ÎN ARC

Dacă se măreşte intensitatea curentului în descărcarea luminescentă, după un anumit timp începe să crească şi densitatea curentului la catod. Aceasta din urmă creşte şi mai mult dacă simultan se ridică şi presiunea, ceea ce cauzează o paralelă micşorare a secţiunii transversale a descărcării. Ca urmare cantitatea de energie care atinge unitatea de suprafaţă de lucru a catodului creşte şi o dată cu aceasta şi temperatura catodului. Dacă suprafaţa este mică, catodul devine în întregime incandescent, iar dacă suprafaţa este mare, pe el apare o pată incandescentă din care porneşte o descărcare în arc (arc cu catod fierbinte). Procesele care au loc pe asemenea catozi fierbinţi (incandescenţi) diferă net de cele de pe catodul rece din descărcarea luminescentă. Dacă în descărcarea luminescentă emisia electronică a catodului era datorată în principal bombardamentului ionilor pozitivi acceleraţi de căderea de potenţial catodică, la descărcarea în arc

emisia electronică a catodului este preponderent de natură termoelectronică; trecerea de la descărcarea luminescentă la cea în arc cu catod fierbinte este determinată de temperatura catodului. De aceea răcirea puternică a catodului (curent de apă) poate opri trecerea, obţinîndu-se descărcarea luminescentă chiar şi la presiuni apropiate de cea atmosferică şi intensităţi apreciabile de curent.

Nu este exclus însă nici un alt mecanism de emisie electronică a catodului. Astfel, la mari densităţi de curent şi la densităţi sau presiuni mari de gaz sau vapori, întinderea domeniului căderii de potenţial catodice poate deveni atît de restrînsă încît $\mathcal{E}$ poate atinge valori de $10^6$ V/cm, suficiente pentru a elibera electronii din metal. Această emisie autoelectronică duce la descărcarea în arc cu catod rece şi se obţine deosebit de uşor cu un metal volatil (Hg).

Pentru scopuri practice, ca şi la descărcarea luminescentă, prezintă importanţă coloana pozitivă, a cărei întindere este şi cea mai mare din toată descărcarea. Plasma ei poate fi de asemenea neizotermă. Dar, la creşterea intensităţii de curent, creşte şi concentraţia electronilor şi apare astfel posibilitatea ionizării treptate. De aceea compensarea pierderii de particule încărcate din plasmă se poate realiza prin electroni mult mai lenţi, deci la temperaturi electronice mai joase. Cu alte cuvinte, pentru a păstra starea staţionară a plasmei sînt acum suficiente cîmpuri mai slabe, acceleratoare de electroni deci gradiente de potenţial mult mai mici; pe caracteristica tensiune-curent, se observă scăderea de tensiune, ce survine la mărirea intensităţii de curent (fig.8.3). Pe de altă parte, prin mărirea intensităţii de curent şi ridicarea presiunii, concomitent cu scăderea temperaturii electronilor are loc încălzirea gazului, care este legată de înmulţirea numărului de ciocniri dintre electroni şi molecule de gaz şi de transferul de energie de la electroni în cîmpul electric al plasmei, la moleculele de gaz. De aceea temperatura electronilor scade, iar cea a moleculelor de gaz creşte. La o intensitate de curent şi la presiuni destul de ridicate plasma coloanei pozitive poate deveni izotermă; valoarea pe care o poate atinge temperatura este de 6 000°. Dar la această temperatură sursa principală de particule încărcate devine ionizarea termică a gazului, la care mulţimea de electroni şi ioni se formează prin ciocniri între molecule (sau atomi) şi nu prin ciocniri molecule-electroni. După instalarea regimului de echilibru este posibilă calcularea gradului de ionizare $\alpha$.

Astfel, pentru reacţia de ionizare

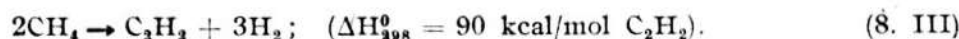


$$A \rightarrow A^+ + e^- \qquad (8.\ II)$$

se poate scrie constanta

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\,p; \qquad (8.8)$$

Cea mai importantă utilizare practică a arcului izoterm, în condiţii de presiune ridicată o constituie electrocracarea metanului la acetilenă, care decurge după reacţia globală:



$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2; \quad (\Delta H^0_{298} = 90 \text{ kcal/mol } C_2H_2). \qquad (8.\ III)$$

Procesul se desfăşoară în arc de curent constant. Metanul pătrunde în reactor cu presiunea de 1,5 atm, cu un debit de 2 800 $m^3/h$, imprimîndu-i-se prin proiectare tangenţială, la intrarea în reactor, o mişcare circulară (fig. 8.8). Puterea arcului se menţine la 7 000 V × 1 000 A; lungimea electrodului pămîntat, tubular şi răcit cu apă *(2)* este de 1 m. La electrodul tubular are loc contactul dintre arc şi gaz şi se desfăşoară în principal reacţia de cracare. Conversia $CH_4$ după o trecere este de ~ 50%, produşii de reacţie conţinînd: 13% $C_2H_2$, 1% $C_2H_4$, 50% $H_2$ şi 30% $CH_4$ nereacţionat.

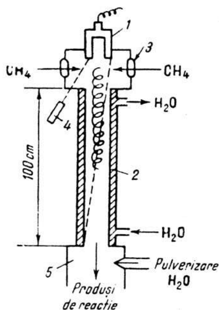



Fig. 8.8. Electrocracarea metanului:

*1* — electrod; *2* — electrod tubular răcit cu apă; *3* — admisia metanului; *4* — electrod auxiliar de aprindere; *5* — încăpere răcită cu apă.

Deoarece $C_2H_2$ nu este stabilă la temperaturi înalte, încăperea *5*, unde se culeg produşii de reacţie, se răceşte la circa 150°C prin pulverizare cu apă. Alături de concentraţia mare în acetilenă, consumul relativ mic de energie în arc (10 kWh/kg $C_2H_2$) este un indice tehnico-economic avantajos; el este apropiat de consumul de energie în procedeul de obţinere a $C_2H_2$ din $CaC_2$. Însă ţinînd cont de o serie de avantaje ale metodei, obţinerea $C_2H_2$ prin electrocracare revine în general mai ieftină decît prin procedeul de carbid. Coeficienţi economici încă şi mai buni se pot obţine la prelucrarea prin metoda arcului a altor hidrocarburi saturate cum sînt $C_2H_6$, $C_3H_8$ şi amestecul acestora cu $CH_4$.

Pentru realizarea în bune condiţii a reacţiei de electrocracare a $CH_4$ şi a altor hidrocarburi în arcuri de temperaturi ridicate, este necesară respectarea unei serii de condiţii, printre care se menţionează: un timp de reacţie de ordinul $10^{-3}$s, viteza liniară a gazului de circa 1 000 m/s şi o răcire rapidă a produşilor de reacţie.

Energia specifică, definită prin raportul dintre cantitatea de energie dezvoltată de descărcare şi cantitatea de substanţă care pătrunde în arc, într-un interval de timp dat, este o mărime importantă pentru determinarea gradului de transformare. Ea se exprimă prin kWh/$m^3$ gaz (în condiţii normale) sau kWh/l şi se simbolizează prin $P/V$, unde $P$ este puterea descărcării, iar $V$ volumul de substanţă intrat în arc, în decurs de o oră. La electrocracarea metanului valoarea optimă a energiei specifice este de 2,5 kWh/$m^3$ $CH_4$.

## 8.5 CINETICA ELECTROCRACĂRII $CH_4$

Cinetica reacţiilor în descărcări electrice a fost bine studiată în cazurile următoarelor reacţii endoterme:



$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \quad (8.\ III)$$



$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \quad (8.\ I)$$

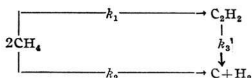


$$3O_2 \rightarrow 2O_3 \quad (8.\ IV)$$

În prima etapă între anii 1920 și 1930 s-au făcut încercări pentru a evidenția analogia dintre reacțiile gazelor în descărcări și electroliza din soluții; s-a dat și o lege a echivalenței electrochimice, asemănătoare legii lui F a r a d a y de la soluții, dar care a fost părăsită, din cauza deosebirilor fundamentale ce există între ele. Astfel, la electroliza obișnuită, masa descompusă depinde de intensitatea curentului și în nici un caz de distanța dintre electrozi, cu care e proporțională masa de substanță transformată în descărcări electrice. Tot proporțional cu această distanță se modifică și căderea de tensiune. De aici concluzia că viteza reacțiilor chimice din descărcările electrice este proporțională cu puterea $P$ a descărcării.

Studiile de cinetică a reacțiilor din descărcări au relevat dificultățile legate de imposibilitatea practică a determinării timpului de reacție. Problema se poate rezolva prin introducerea în ecuațiile cinetice a unei mărimi proporționale cu timpul și anume, reciproca vitezei volumice de scurgere a gazului prin vasul de reacție, $\frac{1}{V}$.

După cum indică experiența, la electrocracarea $CH_4$, pe lîngă reacția principală de formare a $C_2H_2$ se desfășoară o serie întreagă de alte reacții ducînd la produși nesaturați, printre care etilena deține locul principal, sau chiar la descompunerea hidrocarburilor în elemente. Însă, într-o primă aproximație cinetica de transformare a $CH_4$ și de acumulare a $C_2H_2$ se poate considera independentă de mecanismele reacțiilor și desfășurîndu-se după schema:




Conform schemei $CH_4$ participă la două reacții paralele, iar $C_2H_2$ este produs intermediar în altele două, succesive. Concentrația $C_2H_2$ (sau gradul de conversie al $CH_4$ în $C_2H_2$) ar trebui să treacă printr-un maxim, ceea ce experiența confirmă. Valorile vitezelor specifice de ordinul întîi $k_1$, $k_2$ și $k_3$ nu depind de puterea $P$ a arcului. Pentru deducerea ecuației cinetice, să considerăm o zonă de reacție avînd formă cilindrică (fig.8.9) prin care pătrund dinspre stînga $n_{0,CH_4}$ moli de metan. Să ne imaginăm în acest cilindru un strat foarte subțire, a cărui traversare de către cei, $n_{CH_4}$, moli de metan în intervalul de timp $dt$ se soldează cu micșorarea numărului de moli de $CH_4$ la $n_{CH_4} - dn_{CH_4}$. Viteza globală de transformare a $CH_4$ în acest strat se scrie:

$$-\frac{dn_{CH_4}}{dt} = (k_1 + k_2)Pn_{CH_4}, \tag{8.9}$$

iar viteza de acumulare a $C_2H_2$ este:

$$\frac{dn_{C_2H_2}}{dt} = \frac{1}{2}k_1Pn_{CH_4} - k_3Pn_{C_2H_2}, \tag{8.10}$$

deoarece se consideră directă proporționalitatea între viteza reacției și

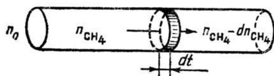



Fig. 8.9. Zonă cilindrică de reacție la electrocracarea metanului.

puterea $P$. Integrînd ecuaţia (8.9) între 0 şi $t$, respectiv $n_{0,CH_4}$ şi $n_{CH_4}$, se obţine:

$$n_{CH_4} = n_{0,CH_4} exp[-(k_1 + k_2)Pt] \qquad (8.11)$$

sau încă:

$$n_{CH_4} = n_{0,CH_4} exp[-(k_1 + k_2)P/V] \qquad (8.12)$$

deoarece timpul de reacţie, $t$, este invers proporţional cu viteza de scurgere a gazului; înlocuirea lui $t$ cu $\frac{1}{V}$ aduce şi modificarea dimensiunilor constantelor $k_1$ şi $k_2$.

Printr-o transformare simplă, se poate exprima conversia globală a metanului:

$$\frac{n_{0,CH_4} - n_{CH_4}}{n_{0,CH_4}} \equiv \Delta = 1 - exp[-(k_1 + k_2)P/V]. \qquad (8.13)$$

Să introducem valoarea lui $n_{CH_4}$ din ecuaţia (8.12) în ecuaţia (8.10) să integrăm şi să facem aceeaşi transformare ca mai sus, în funcţia primitivă obţinută. Se ajunge astfel la gradul de conversie al $CH_4$ în $C_2H_2$:

$$\frac{2n_{C_2H_2}}{n_{0,CH_4}} \equiv \gamma = \frac{k_1}{k_1 + k_2 - k_3} [1 - exp\,(-k_1 - k_2 + k_3)P/V]\, exp\,(-k_3P/V). \qquad (8.14)$$

În sfîrşit, este posibilă exprimarea consumului de energie pe m³ acetilenă luat în condiţii normale; se poate arăta că:

$$\frac{P}{V}\,\frac{2}{\gamma} = \frac{2(k_1 + k_2 - k_3)P/V\ exp(k_3P/V)}{k_1\{1 - exp[-(k_1 + k_2 - k_3)P/V]\}}\ (\text{kWh/m}^3\ C_2H_2) \qquad (8.15)$$

În ecuaţiile (8.13), (8.14) şi (8.15) constantele $k_1$, $k_2$ şi $k_3$ apar la exponent alături de $P/V$. Deoarece exponentul este adimensional rezultă deci că $[k_1] = [P/V]^{-1} = \text{m}^3/\text{kWh}$; dacă $V$ se exprimă în m³/h şi $P$ în kW. Se observă că dimensiunile constantelor de viteză $k_i$ sînt diferite de ale constantelor de viteză din cinetica chimică obişnuită.

Să exprimăm ecuaţia (8.13) sub formă de serie a puterilor lui P/V:

$$\Delta = 1 - exp\,[-(k_1 + k_2)\,P/V] = (k_1 + k_2)\,\frac{P}{V} - \frac{(k_1 + k_2)^2 \left(\frac{P}{V}\right)^2}{2!} + \frac{(k_1 + k_2)^3 \left(\frac{P}{V}\right)^3}{3!} \qquad (8.17)$$

Dacă viteza curentului gazos este mare $\frac{P}{V}$ este mic şi puterile superioare ale lui se pot neglija, astfel că:

$$\Delta = (k_1 + k_2)\,\frac{P}{V}, \qquad (8.18)$$

sau

$$k_1 + k_2 = \frac{V\Delta}{P}. \qquad (8.19)$$

Deci $(k_1 + k_2)$ este cantitatea de metan, exprimată în $m^3/h$, transformată de unitatea de putere sau, numărul de $m^3$ $CH_4$ transformat de cantitatea de energie de 1 kWh.

La $\frac{P}{V}$ mici, $\Delta$ este direct proporţional cu $P/V$, coeficientul unghiular fiind $k_1 + k_2$.

Eremin a verificat relaţiile (8.13), (8.14) şi (8.15) la electrocararea $CH_4 \rightarrow C_2H_2$, pentru presiuni variind între 40 şi 150 mm Hg, pentru intensităţi de curent între 0,5 şi 5 A, şi distanţe interelectrodice de 18 — — 50 cm. Valorile constantelor de viteză determinate experimental sînt:

$$k_1 = 0{,}317 \ m^3/kWh;$$
$$k_2 = 0{,}026 \ m^3/kWh;$$
$$k_3 = 0{,}058 \ m^3/kWh.$$

Suma $k_1 + k_2$ numită eficienţă energetică globală a descărcării în sensul transformării $CH_4$ este de 0,343 $m^3/kWh$. Dacă presiunea creşte pînă la 1 atm, eficienţa energetică scade la 0,196 $m^3/kWh$.

Acelaşi efect îl are transformarea arcului în descărcarea luminescentă la intensităţi de curent prea mici şi presiuni coborîte.

Trebuie menţionat faptul că la Borzeşti electrocracarea metanului se efectuează la scară industrială după un procedeu elaborat de un colectiv condus de regretatul profesor clujean de chimie fizică, Aurel Ionescu.

În general, răspîndirea reactoarelor cu plasmă este legată de costul energiei electrice, care reprezintă circa 20% din costul total. Lipsa poluării, simplitatea reactoarelor, realizarea proceselor într-o singură etapă şi obţinerea unor produşi foarte puri (în special în reactoarele cu inducţie în domeniul frecvenţelor radio, recent introduse), constituie avantaje care nu sînt neglijabile atunci cînd sînt confruntate cu preţul de cost.

## Bibliografie

1. E. N., Eremin. *Elementî gazovoi elektrohimii.* I-vo Moskovskovo Univ., Moskva, 1961.
2. V., Ibberson. *Chemical engineering in plasma.* New Scientist, **56** (821), 446, 1972.
3. G., Milazzo. *Electrochimie.* vol. 2. Cap. XII, Dunod, Paris, 1969.

# 9.

# CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ DE ENERGIE

## 9.1 DESPRE CONVERSIA DE ENERGIE

Lumea civilizată contemporană se caracterizează printr-un consum apreciabil de energie. Din producţia mondială globală de energie, electricitatea deţine astăzi mai bine de 20% şi este în continuă creştere. Pentru producerea energiei sînt de o considerabilă importanţă sursele primare de energie, cum sînt combustibilii fosili (cărbune, petrol, gaze naturale) energia solară şi cea nucleară, a căror conversie în diverse forme utile activităţii umane, cunoaşte o mulţime de filiere (v. fig. 9.1). Dintre acestea, toate variantele care conţin ca intermediar energia termică, sînt limitate principial la randamente mai mici; limitarea se poate exprima cantitativ prin raportul $(T_2 - T_1)/T_2$, unde $T_2 (> T_1)$ reprezintă temperatura sursei la care se preia căldura ce urmează să se transforme în lucru mecanic, într-un proces ciclic, iar $T_1$ temperatura sursei reci (de exemplu condensatorul turbinei). Chiar şi cele mai perfecţionate

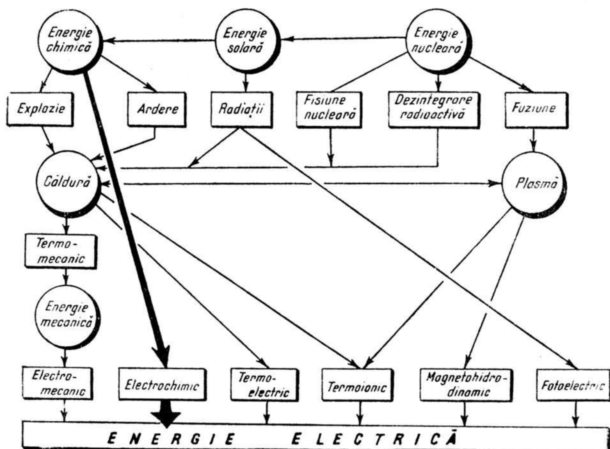



Fig. 9.1. Diverse filiere de conversie a energiilor primare în energie electrică.

motoare termice depăşesc cu puţin randamentul de 0,4 (sau 40%). Peste această limitare nu trec nici convertizoarele directe de energie, cum sînt sistemele termoelectrice, termoionice sau magnetohidrodinamice.

Fără a parcurge vreo treaptă intermediară, transformarea energiei chimice în electricitate are loc direct în pilele electrochimice şi se caracterizează printr-un randament net superior randamentelor observate în celelalte filiere de conversie a energiei; în unele el atinge valori apropiate de 80%.

În prezent, circa 85% din energia consumată de om provine din combustia termică a cărbunelui, a păcurii şi a gazelor naturale. Dar aceşti combustibili fosili, formaţi printr-un proces care a durat milioane de ani se găsesc în cantitate limitată. De aici rezultă necesitatea examinării atente a modului în care se consumă rezerva terestră de combustibili fosili, a cărei epuizare se prevede într-o bună zi. În lumea contemporană se acreditează din ce în ce mai mult părerea că energia electrică de care are nevoie omul poate fi obţinută şi pe alte căi, mai rentabile şi folosind surse de energie primară cum sînt energia solară, energia materialelor fisionabile, fuziunea nucleară etc. Aceasta ar permite folosirea combustibililor fosili la sintezele petrochimice, prin care se prepară substanţe plastice, textile, alimente etc. De asemenea este mult mai rentabilă conversia directă în energie electrică, prin combustie rece (electrochimică) a energiei chimice conţinute în combustibilii fosili, în pilele de combustie.

În afară de aspectul raţionalizării impus de arderea neîntreruptă a combustibililor fosili, mai există încă unul, de loc neglijabil, legat de poluarea mediului ambiant. De exemplu, gazolina şi motorina folosite în motoarele cu ardere internă nu sînt arse în proporţie de 100% la $CO_2$; compuşii organici incomplet arşi sînt în număr de cîteva duzini şi includ în special compuşi nesaturaţi. Alături de aceştia, sînt prezenţi CO, oxizi ai azotului, ai sulfului şi compuşi ai plumbului (proveniţi de la tetraetil plumbul adăugat pentru ruperea lanţurilor hidrocarbonate în cursul reacţiei de ardere a benzinei). Se ştie că o parte din aceşti compuşi organici participă sub efectul luminii, alături de oxizii de azot şi $O_3$, la formarea fumului (fig. 9.2 şi 9.3); de asemenea, există dovezi că anumite substanţe aflate în gazele de eşapament ale automobilelor, au acţiune cancerigenă. Concentraţii deosebit de mari de fum se ating în regiunile lipsite de vînturi (de exemplu Los Angeles în California) şi ocazional în unele oraşe deasupra cărora se formează straturi de inversiune. Acestea sînt straturi de aer mai cald decît gazele de eşapament şi care împiedică ridicarea şi împrăştierea celor din urmă.

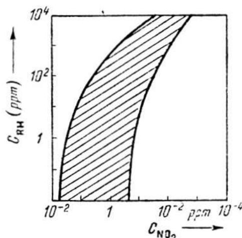



Fig. 9.2. Condiţii favorabile în mediul ambiant, pentru formarea ozonului (zona haşurată).

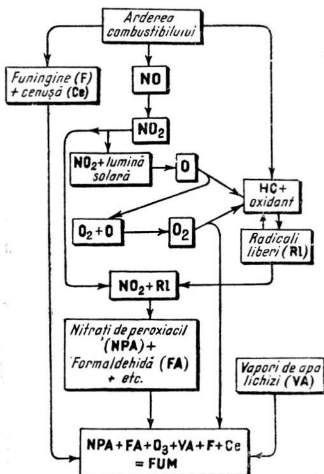



Fig. 9.3. Reprezentarea schematică a formării fumului în marile oraşe, în urma arderii hidrocarburilor.

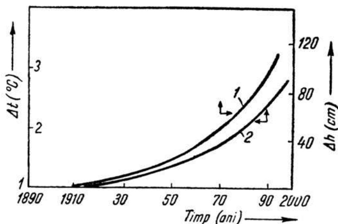



Fig. 9.4. Creşterea în timp a temperaturii atmosferei şi a nivelului corespunzător al mărilor.

Deşi în ultimii ani s-au propus o serie de soluţii pentru reducerea concentraţiei gazelor nocive provenite din eşapamentele motoarelor cu ardere internă, problema este departe de rezolvare, deoarece ele nu vizează direct îmbunătăţirea gradului de ardere a combustibilului şi în plus grevează preţul de cost şi reduc performanţele autovehiculului.

Consecinţe neaşteptate asupra temperaturii pămîntului are acumularea bioxidului de carbon în atmosferă. Se ştie că temperatura atmosferei terestre este determinată de o serie de efecte care includ energia solară reflectată de pămînt în spaţiu. Cu cît concentraţia de $CO_2$ din atmosferă este mai mare, cu atît mai multă energie solară este reţinută în atmosferă şi deci cu atît mai puţină se pierde prin reflexie în spaţiul cosmic. Energia astfel reţinută se transformă în căldură. Păstrînd celelalte condiţii neschimbate, se prevede creşterea temperaturii atmosferei, ceea ce se şi constată pentru perioade de timp relativ lungi, dacă se neglijează fluctuaţiile de scurtă durată (fig. 9.4). Dacă actualul dezechilibru dintre producerea şi consumul bioxidului de carbon, cauzat de arderea intensivă a combustibililor fosili se va menţine, se prevede topirea unor cantităţi din ce în ce mai mari de gheaţă polară, soldată cu creşterea nivelului mărilor şi oceanelor.

Problema poluării atmosferei cu produsele de ardere mai mult sau mai puţin completă a combustibililor fosili este foarte complexă; ea este prezentă nu numai în marile oraşe, ca rezultat al arderii produşilor petrolieri în autovehicule, ci şi în centrele industriale, unde producerea de energie (în special electrică) se realizează prin arderea de combustibili fosili în instalaţii fixe, imobile. Prevederile îndepărtate sînt extrem de dificile, din cauza lipsei unor date necesare, cum ar fi perioadele de existenţă ale compuşilor nesaturaţi, evacuaţi de motoarele cu ardere internă, distribuţia lor în atmosferă ş.a. Fără îndoială, modificări ale motoarelor cu ardere internă, ce se întrevăd în viitorul apropiat, vor reuşi să micşoreze concentraţia de compuşi nesaturaţi, dar sînt greu de evaluat costul lor, repercusiunile asupra performanţelor motoarelor şi măsura în care vor reuşi să contracareze actualele tendinţe de pe piaţa mondială.

## 9.2 CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ DE ENERGIE

Conversia electrochimică de energie are o vechime de mai bine două milenii. Cele mai vechi pile cunoscute sînt cele fabricate de Parţii care populau Mesopotamia în perioada cuprinsă între 250 î.e.n. şi 224 e.n. Ele erau alcătuite dintr-un electrod cilindric de cupru avînd înălţimea de aproximativ 10 cm şi diametrul de 2,5 cm, care conţine electrolitul şi un electrod central de fier, în formă de baghetă, fixat cu ajutorul unui dop de asfalt sau bitumen; pentru a le menţine în stare verticală, pilele erau cimentate în vaze mici de pămînt ars. Se crede că ele serveau la aurirea prin galvanizare a giuvaerurilor.

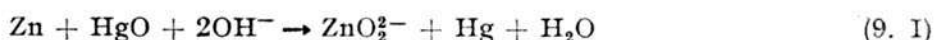
Reluată către sfîrşitul secolului al 18-lea şi începutul secolului al 19-lea, conversia electrochimică de energie marchează un mare progres şi o largă răspîndire graţie cercetărilor efectuate de G a l v a n i, V o l t a, D a v y, D a n i e l l, I a c o b i ş.a.

Sursele electrochimice de energie se pot clasifica în primare, secundare şi pile de combustie. În cele dintîi energia electrică se produce pe seama unor reactanţi ce se găsesc în pilă în cantitate limitată, regenerarea lor prin electroliză neavînd loc; în pilele secundare, partenerii de reacţie, consumaţi în timpul producerii energiei electrice (descărcare) se pot reface cu ajutorul unui proces de electroliză, numit încărcare; în sfîrşit, în pilele de combustie partenerii de reacţie sînt alimentaţi continuu la electrozi, în tot timpul cît ele se găsesc sub sarcină.

În pilele electrochimice are loc, aşa cum s-a menţionat la secţiunea 5.4.8.3, transformarea entalpiei libere de reacţie $\Delta G$ în energie electrică:

$$\Delta G = -z\mathfrak{F}E. \qquad (5.213)$$

Relaţia poate servi la calculul *FEM* a pilei, din date termodinamice tabelate. Pentru ilustrare, fie reacţia electrochimică activă:



$$Zn + HgO + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + Hg + H_2O \qquad (9.\ I)$$

care are loc într-o pilă primară ai cărei electrozi sînt alcătuiţi din zinc şi oxid mercuric; aceasta din urmă se poate găsi amestecat cu grafit care joacă rolul de conductor electric. Ca electrolit, se foloseşte o soluţie apoasă de KOH.

Reamintim că în condiţii standard,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (5.\ 212\ a)$$

şi introducînd valorile entalpiilor standard şi respectiv ale entropiilor standard corespunzătoare reactanţilor şi produşilor de reacţie, se obţine:

$$\Delta G^\circ = \Sigma\nu_i H_i^0 - T\Sigma\nu_i S_i^0 = -60{,}60\ \mathrm{kcal\cdot mol^{-1}} = -253\,660\ \mathrm{j\cdot mol^{-1}}.$$

Avînd în vedere că $z = 2$, *FEM* a pilei în condiţii standard se găseşte:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{z\mathfrak{F}} = \frac{-253\,660}{2\times 96\,500} = 1{,}314\ \mathrm{V}.$$

*FEM* standard se poate calcula şi prin scăderea potenţialelor de electrod. Reacţiile de electrod din pila (+) Hg, HgO/OH⁻/Zn (—) luată în discuţie, sînt:



$$Zn + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \qquad \varepsilon^\circ_{Zn} = -1{,}216\ \mathrm{V}, \qquad (9.\ II)$$



$$Hg + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O + 2e^- \qquad \varepsilon^\circ_{Hg/HgO} = +0{,}098\ \mathrm{V}. \qquad (9.\ III)$$

Scăzînd potenţialele de electrod standard corespunzătoare, se obţine următoarea *FEM* standard:

$$E^\circ = \varepsilon^\circ_{Hg/HgO} - \varepsilon^\circ_{Zn} = 1{,}314\ \mathrm{V}.$$

Randamentul conversiei electrochimice de energie se caracterizează printr-o valoare teoretică:

$$r = \frac{W_{max}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}, \tag{9.1}$$

unde $W_{max}$ este travaliul util maxim înregistrat în reacţia electromotric activă, însoţită de entalpia de reacţie $\Delta H$. Din cauza depărtării de la reversibilitate a proceselor ce au loc pe electrozi, valoarea efectivă a randamentului scade la:

$$r_{ef} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} - \frac{\eta_{tot}}{E}, \tag{9.2}$$

unde $\eta_{tot}$ reprezintă polarizarea totală observată în pilă.

În cazul unor entropii de reacţie pozitive, randamentul teoretic poate deveni mai mare decît 100% ($\Delta H < 0$), deoarece o parte din căldura mediului ambiant se transformă în lucru util. Acest caz se poate realiza şi practic, dar numai în reacţii lipsite de interes tehnic.

O mărime importantă ce caracterizează compacitatea unei pile electrochimice este densitatea de energie electrică. Ea se poate calcula atît pentru unitatea de masă (densitate de energie masică) cît şi pentru unitatea de volum (densitate de energie volumică). Pentru materialul catodic sau anodic, luate separat este caracteristică fie capacitatea masică $L_g$ în Ah/kg, fie cea volumică $L_v$, în Ah/l; ele se calculează cu relaţiile:

$$L_g = 10^3 \frac{z\mathfrak{F}}{M} = \frac{26{,}8 \cdot 10^3 \cdot z}{M} \text{ A h/kg}, \tag{9.3}$$

şi respectiv:

$$L_v = 10^3 \frac{z\mathfrak{F}d}{M} = \frac{26{,}8 \cdot 10^3 \cdot z \cdot d}{M}, \tag{9.4}$$

unde $M$ este masa atomică sau moleculară a materialului catodic sau anodic; $d$ — densitatea sa (în kg/l); $z$ — numărul de electroni schimbaţi în reacţia de electrod, iar $\mathfrak{F}$ are semnificaţia cunoscută.

Dacă tensiunea, $V$, la bornele unei pile rezultate prin asocierea a doi electrozi este cunoscută, densităţile de energie masică $W_g$ şi volumică $W_v$ proprii pilei, se calculează cu relaţiile:

$$W_g = \frac{V}{\dfrac{1}{L_{g,a}} + \dfrac{1}{L_{g,c}}} \tag{9.5}$$

şi respectiv:

$$W_v = \frac{V}{\dfrac{1}{L_{v,a}} + \dfrac{1}{L_{v,c}}}. \tag{9.6}$$

Cu indici $a$ şi $c$ s-au simbolizat materialele anodic şi respectiv catodic.

Valorile $L_g$, $L_v$ ale unor materiale active folosite ca anod sau catod, precum şi mărimile $W_g$ şi $W_v$ corespunzătoare cîtorva pile rezultate prin asocierea unor materiale active catodice şi anodice, figurează în tabelele 9.1 şi 9.2.

*Tabelul 9.1*

**Valorile capacităţilor masice ($L_g$) şi volumice ($L_v$) ale unor materiale active (25°)**

| | $L_g$(Ah/kg) | $L_v$(Ah/1) |
|---|---|---|
| *A. Materiale anodice* | | |
| $H_2$ | 26 590 | 2,19 |
| Li | 3 860 | 2 060 |
| Mg | 2 210 | 3 840 |
| Al | 2 980 | 8 040 |
| Fe | 1 440 | 11 330 |
| Zn | 820 | 5 850 |
| Cd | 477 | 4 120 |
| Pb | 259 | 2 930 |
| *B. Materiale catodice* | | |
| $F_2$ | 1 410 | 2,19 |
| $O_2$ | 3 350 | 4,39 |
| $MnO_2$ | 308 | 1 550 |
| CuO | 674 | 4 370 |
| $Ag_2O$ | 231 | 1 650 |
| $Ag_2O_2$ | 433 | 3 220 |
| AgCl | 187 | 1 040 |
| HgO | 248 | 2 760 |
| $PbO_2$ | 224 | 2 100 |

*Tabelul 9.2*

**Densitatea de energie masică $W_g$ şi volumică $W_v$ a unor perechi de materiale catodice şi anodice**

| Perechea de materiale active | Tensiunea (volţi) | $W_g$(Wh/kg) | $W_v$(Wh/1) |
|---|---|---|---|
| $H_2$ -$O_2$ | 1,23 | 3 660 | 1,80 |
| Li -$F_2$ | 5,92 | 6 120 | 13,0 |
| Mg -AgCl | 2,91 (al)* | 502 | 2 380 |
| Mg -HgO | 2,79 (al) | 621 | 4 480 |
| Pb -$PbO_2$ | 1,81 (ac)** | 217 | 2 220 |
| Zn -$Ag_2O$ | 1,72 (al) | 487 | 3 570 |
| Zn -$O_2$ | 1,65 (al) | 1 090 | 7,23 |
| Zn -$MnO_2$ | 1,54 (al) | 345 | 1 890 |
| Zn -HgO | 1,35 (al) | 257 | 2 530 |

* electrolit alcalin
** electrolit acid

Pe lîngă substanţele active, pila electrochimică mai conţine electrolit, sisteme de separare a electrozilor, materiale de etanşare etc. Evident că atunci cînd substanţele potenţial active nu sînt metale, sînt necesari electrozi inerţi, pentru preluarea potenţialului. Limitările în interacţiunea reciprocă a tuturor componentelor pilei restrîng mult sistemele ce se pretează la fabricare. Printre cele mai economice substanţe folosite ca anozi se menţionează: Pb, Zn, Fe, Cd, Mg; iar ca materiale catodice: oxizi şi săruri de Pb, Ni, Mn, Ag, Hg, Cu şi $O_2$.

Substanţele active trebuie să aibă un preţ de cost mic, să se caracterizeze printr-o mare capacitate şi să confere pilei o mare densitate de energie; polarizarea globală măsurată în regim de funcţionare trebuie să fie minimă. În schimb supratensiunea la descărcarea hidrogenului şi oxigenului trebuie să fie mare la electrozii pilei, pentru a se evita descompunerea electrolitică a apei. O mică polarizare ohmică se obţine cu electrozi buni conductori de electricitate sau, în cazul substanţelor active nemetalice, prin mărunţirea fină a lor. Este bine să se menţioneze că pînă şi în zilele noastre, prepararea pastelor active de la electrozii pilelor electrochimice constituie o operaţie ce conţine o bună doză de empirism. Prin mărunţirea substanţei se urmăreşte, de asemenea, obţinerea unor suprafeţe de contact mari şi implicit densităţi de curent reale, mici.

Electrolitul trebuie să aibă o bună conductibilitate ionică pentru a reduce la minim polarizarea ohmică, o minimă acţiune corozivă asupra electrozilor, pentru ca autodescărcarea să nu devină prea pronunţată şi să permită buna funcţionare a pilei într-un larg domeniu de temperatură.

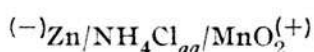
Sistemele separatoare, construite din masă plastică poroasă sau cauciuc poros, eventual răşini schimbătoare de ioni, au rolul de a evita scurtcircuitarea plăcilor pozitive şi negative.

Dar din cauza unor procese ireversibile ce survin în funcţionare, chiar şi în cele mai fericite cazuri, atunci cînd toate condiţiile de mai sus au fost satisfăcute, pilele electrochimice practice au densităţi de energie de cîteva ori mai mică decît valorile teoretice conţinute în tabelele 9.1 şi 9.2.

## 9. 3. PILE ELECTROCHIMICE PRIMARE

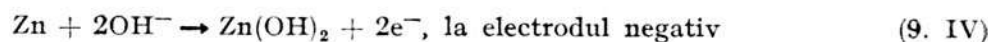
### 9.3.1 PILE PRIMARE USCATE

Cea mai răspîndită pilă primară uscată este pila Leclanché, de la a cărei prezentare la expoziţia mondială din Paris (1867) de către inginerul Georges Leclanché, a trecut mai bine de un secol. În decursul acestei perioade pila a cunoscut transformări constructive esenţiale, dar substanţele active au rămas aceleaşi, Zn şi $MnO_2$, graţie supratensiunii mari la degajarea hidrogenului pe cel dintîi şi solubilităţii extrem de mici în electroliţi şi a unui preţ de cost coborît al celui din urmă. Pila se poate simboliza prin lanţul electrochimic următor:

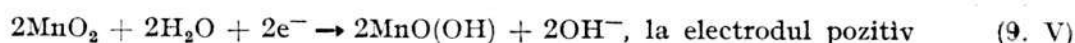


$$^{(-)}Zn/NH_4Cl_{aq}/MnO_2^{(+)}$$

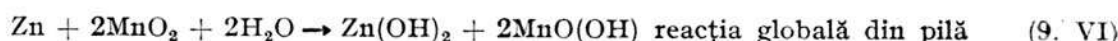
iar reacţiile ce au loc într-însa prin ecuaţiile:



$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-, \text{ la electrodul negativ} \qquad (9.\ IV)$$



$$2MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH) + 2OH^-, \text{ la electrodul pozitiv} \qquad (9.\ V)$$



$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2MnO(OH) \text{ reacţia globală din pilă} \qquad (9.\ VI)$$

În realitate reacţiile din pilă sînt mult mai complexe, după cum demonstrează formarea unor compuşi ca $ZnO \cdot Mn_2O_3$; $Mn_2O_3 \cdot H_2O$; $ZnO$, $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ şi $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$.

După cum rezultă din schema de reacţie de mai sus, la electrodul pozitiv are loc o creştere de *p*H în timpul funcţionării pilei. Ea poate deveni periculoasă peste valoarea 5,2 din cauza precipitării hidroxidului de zinc în piroluzită, soldată cu blocarea porilor masei active de la electrodul pozitiv.

Dorinţa de perfecţionare a pilelor L e c l a n c h é a stimulat cercetările asupra proprietăţilor piroluzitei, care prezintă mai multe modificaţii, a căror compoziţie se abate de la proporţia stoechiometrică $MnO_2$. Clasificarea după provenienţă (naturală, activă, sintetică sau electrolitică) este pur formală şi nu corespunde structurii reţelei cristaline. Cu excepţia modificaţiei $\beta$-$MnO_2$ toate celelalte modificaţii ale piruluzitei au un domeniu de omogenitate larg şi care depinde de variaţia stării de oxidare a manganului şi de transformarea ionilor $OH^-$ în $O^{2-}$. Au fost studiate comportările unor electrozi preparaţi cu formele $\alpha$, $\beta$ şi $\gamma$-$MnO_2$. În figura 9.5 este redată variaţia potenţialului de echilibru la reducerea $\alpha$-$MnO_2$; variaţia continuă iniţială a potenţialului, cu deficitul de oxigen din $MnO_2$ reflectă reducerea în fază omogenă, *a*; limita inferioară a domeniului omogen este la $MnO_{1,87}$. Potenţialul rămîne constant în domeniul bifazic *b*, unde analiza roentgenografică a pus în evidenţă hausmanitul ($Mn_3O_4$) alături de $\alpha$-$MnO_2$. Dincolo de $MnO_{1,39}$ reducerea se face din nou în faza omogenă. Spre deosebire de $\alpha$-$MnO_2$, reducerea modificaţiilor $\beta$-şi respectiv $\gamma$-$MnO_2$ se soldează cu prealabila transformare în formele $\gamma$ şi respectiv $\alpha$ şi ulterioara apariţie a hausmanitului.

În figura 9.6 este schiţată o secţiune într-o pilă uscată de tip L e c l a n c h é, variantă cilindrică, obişnuită. Menţionăm că alegerea sortului de piroluzită constituie încă o „artă" a fabricantului; în general, se alege forma $\gamma$ a mineralului, alături de produsul sintetic. Imobilizarea electrolitului (soluţie apoasă de $NH_4Cl$ sau KOH) se realizează cu amidon şi făină de grîu. Pentru a evita ca electrodul de zinc (în formă cilindrică) să se consume în urma acţiunii corozive a atmosferei, el se izolează cu ajutorul unui ambalaj din carton, oţel sau masă plastică. În zona electrolitului se găseşte membrana care separă cei doi electrozi, de cele mai multe ori confecţionată din hîrtie; ea nu este indicată pe figură.

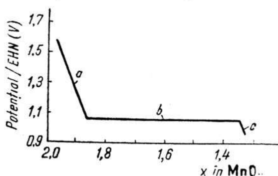



Fig. 9.5. Variaţia potenţialului de echilibru în cursul reducerii $\alpha MnO_2$.

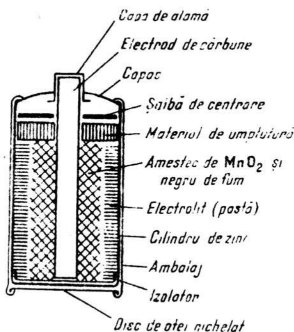



Fig. 9.6. Secţiune într-o pilă uscată L e c l a n c h é.

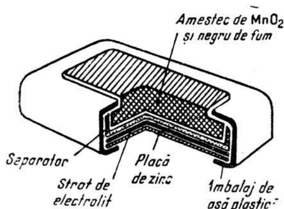
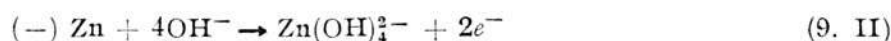



Fig. 9.7. Pilă L e c l a n c h é avînd forma plată.

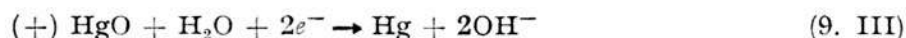
Pentru legarea în serie, în baterie, adeseori se folosesc pile avînd forma plată, schiţată în figura 9.7; legarea în serie se face prin simpla suprapunere a pilelor.

Dacă $MnO_2$ din pila L e c l a n c h é alcalină este înlocuit cu HgO, se observă o îmbunătăţire a densităţii volumice de energie *Wv*, ca urmare a unei capacităţi volumice *Lv* mai mari a HgO (v.tab.9.1 şi 9.2). Sistemul Zn-KOH-HgO era cunoscut ca sursă electrochimică de energie încă de pe la sfîrşitul secolului al 19-lea, dar nu a primit o soluţie tehnică pentru construirea în serie decît spre mijlocul secolului nostru, prin amalgamarea electrodului de zinc. Prin aceasta supratensiunea hidrogenului devine atît de mare încît degajarea hidrogenului gazos este suprimată.

Reacţiile care se desfăşoară la cei doi electrozi sînt:



$$(-)\ Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \qquad (9.\ II)$$



$$(+)\ HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^- \qquad (9.\ III)$$

Sau global:



$$Zn + HgO \rightarrow Hg + ZnO \qquad (9.\ I\ a)$$

Dacă în preajma electrodului de zinc se depăşeşte produsul de solubilitate, precipită ZnO:



$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \qquad (9.\ VII)$$

Pila este comercializată în formă cilindrică sau în formă de nasture; pulberea de amalgam de zinc presată constituie polul negativ, avînd o mare suprafaţă de reacţie, iar amestecul de oxid roşu de mercur şi grafit, presat, polul pozitiv al pilei. Între cei doi electrozi se aşază electrolitul, o soluţie de KOH 40%, imobilizată fie în porii unor foi de hîrtie de filtru, fie

*Tabelul 9.3*

**Caracteristici experimentale ale unor pile uscate**

| Pila | Reacția | Tensiunea la borne (V) | Densitate de energie | | Prețul/ kWh |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | masică (Wh/kg) | volumică (Wh/l) | |
| Leclanché | $Zn + 2MnO_2 \xrightarrow{(NH_4Cl)} ZnO + Mn_2O_3$ | 1,25 | 50—60 | 100—120 | 1* |
| Leclanché alcalină | $Zn + 2MnO_2 \xrightarrow{(KOH)} ZnO + Mn_2O_3$ | 1,1—1,2 | 80 | 210 | 2 |
| Cu oxid mercuric | $Zn + HgO \xrightarrow{(KOH)} ZnO + Hg$ | 1,1—1,3 | 80—100 | 270—370 | 5 |
| Cu oxid de argint | $Zn + AgO \xrightarrow{(KOH)} ZnO + Ag$ | 1,5 | 120—190 | 370 | 10 |

* S-au exprimat prețuri relative, considerînd ca etalon pila Leclanché normală (~800 lei/kWh).

în vată. Pentru a evita modificarea compoziției electrolitului în cursul descărcării pilei, acesta se saturează de la bun început cu ZnO. Oxidul roșu de mercur se introduce într-un mic exces față de oxidul de zinc, pentru a evita degajarea hidrogenului în pilă.

Prețul de cost relativ ridicat (v.tab.9.3) și fabricarea mai dificilă fac pila Leclanché preferată în comparație cu pila Zn-HgO și limitează aplicațiile acesteia din urmă. Ele se întrebuințează acolo unde există limitări de spațiu, în special în aparatele de ascultat folosite în corectarea surzeniei și la stimularea mușchilor inimii la cardiaci.

O densitate de energie și mai mare se obține în pilele în care polul pozitiv este înlocuit cu oxid de argint (v.tab.9.3); prețul ridicat limitează utilizarea lor la cazuri speciale. Masa activă a polului pozitiv se poate confecționa fie din $Ag_2O$, fie din AgO, dar din cauza solubilității considerabile a amîndurora, realizarea unor separatori eficienți este foarte dificilă. Cu AgO se obține tensiunea la borne superioară, dar potențialul său de electrod este atît de ridicat încît poate descompune apa cu degajare de oxigen (v.fig.9.8):



$$2Ag + 2OH^- = Ag_2O + H_2O + e^-, \qquad \varepsilon^\circ = +0{,}345\ V, \qquad (9.\ VIII)$$



$$2OH^- = 1/2O_2 + H_2O + 2e^- \qquad \varepsilon^\circ = +0{,}401\ V, \qquad (9.\ IX)$$



$$Ag_2O + 2OH^- = 2AgO + H_2O + 2e^-, \qquad \varepsilon^\circ = +0{,}607\ V. \qquad (9.\ X)$$

De accea, AgO se utilizează numai în acele pile în care electrolitul se adaugă puțin timp înainte de legarea lor în circuit.

În tabelul 9.3 figurează tensiunile la bornele pilelor uscate menționate mai sus, alături de densitățile de energie — masice și volumice; în ultima coloană se compară prețurile de cost, luînd ca etalon prețul pilei Leclanché cu $NH_4Cl$.

Deși prețul energiei electrice produse de pilele uscate depășește cu mai bine de $10^3$ ori prețul celei obținute de la rețea (v.tab.9.3), pilele uscate și în special pilele Leclanché prezintă o mare importanță economică. Ea provine din simplitatea manipulării și ușurința transportului lor. Volumul pilelor aflate în uz variază între 0,1 $cm^3$ și 1 $m^3$, ceea ce corespunde

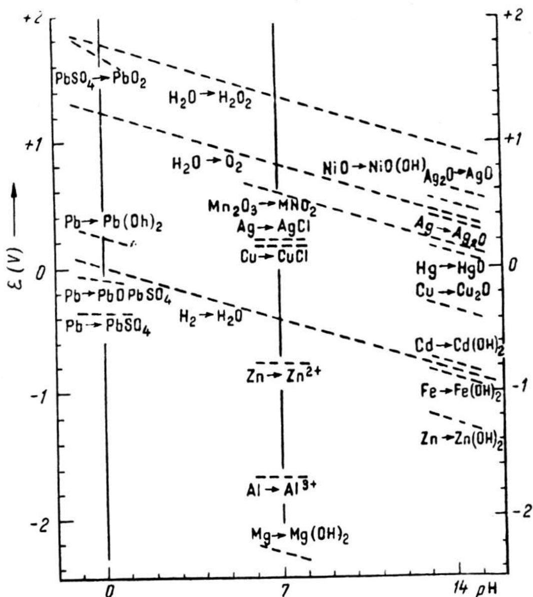



Fig. 9.8. Dependenţa unor potenţiale de electrod (raportate la *EHN*) de *p*H.

la capacităţi disponibile variind între ordinul mAh şi al $10^4$ Ah şi la puteri cuprinse între cîţiva μW şi cîţiva MW. Aria utilizării lor este extrem de întinsă, acoperind domenii extrem de diferite, cum sînt acţionarea jucăriilor, alimentarea aparatelor de radio şi televiziune sau a magnetofoanelor tranzistorizate, a aparatelor de uz menajer, a aparatelor folosite pentru combaterea surzeniei, a ceasurilor, a instalaţiilor de semnalizare sau chiar generarea de energie electrică în rachete. O aplicaţie remarcabilă găsesc micile pile L e c l a n c h é la stimularea bătăilor inimii. În ultima vreme pilele cu oxid de mercur sînt preferate pilelor L e c l a n c h é. Ele alimentează un vibrator tranzistorizat, capabil să genereze într-un minut circa 80 impulsuri de 6 V şi cîţiva mA şi durata de 2 ms. Stimulatorul se introduce prin operaţie în abdomen şi se înlocuieşte după 1 sau 2 ani.

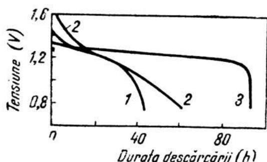



Fig. 9.9. Curbe de descărcare ale unor pile uscate: *1* — pilă Leclanché obişnuită; *2* — pilă Leclanché alcalină; *3* — pilă Zn/KOH/HgO.

Larga utilizare de care se bucură pilele Leclanché poate fi ilustrată prin producţia mondială anuală, care este de ordinul miliardelor de bucăţi.

În figura 9.9 sînt redate curbele de descărcare ale unor pile uscate de dimensiuni egale (diametru 14 mm, înălţimea 50 mm) cu un curent de 25 mA timp de 6 ore zilnic. Păstrarea constantă a tensiunii la borne vreme mai îndelungată, precum şi o energie electrică mai mare, fac pilele cu oxid de mercur superioare în comparaţie cu pilele de tip Leclanché.

### 9.3.2 PILE PRIMARE CARE SE POT ACTIVA

Modificările din pilele primare survenite prin îmbătrînire, coroziune şi autodescărcare, în cursul depozitării, cauzează limitări decisive în dezvoltarea unor pile. Totuşi, reacţiile indezirabile se pot evita, dacă punerea în funcţiune a pilei (activarea ei) se face scurt timp înainte de utilizare. Activarea se face prin adăugarea sau regenerarea electrolitului, prin încălzirea pilei (activare termică) sau prin introducerea unui gaz (activare cu gaz).

Adeseori reacţiile parazite dintre electrolit şi electrozii metalici constituie cauza unei reduse capacităţi de depozitare a pilelor. De aceea, în unele pile, electrolitul se adaugă numai înaintea folosirii. Activarea cu apă de mare, se poate aplica la următoarele sisteme:

Mg/apă de mare/CuCl $\qquad E_B = 1{,}2$ V;

Mg/apă de mare/AgCl $\qquad E_B = 1{,}3$ V.

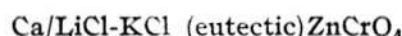
Al doilea sistem, deşi porneşte de la materii prime mai scumpe, prezintă avantajul unei tensiuni la borne mai mari şi funcţionează satisfăcător chiar şi la temperaturi mai coborîte. Deoarece electrolitul nu trebuie introdus în timpul depozitării, densitatea de energie masică este relativ ridicată: 40 Wh/kg; cea volumică se cifrează la 70 Wh/l.

O pilă activată prin umplere, de un tip deosebit, aflată încă în faza de dezvoltare, este următoarea:

Mg/soluţie NaCl/$O_2$ (Pt, Ni, Ag).

Prin schimbarea electrolitului şi compensarea magneziului consumat, ea se poate activa de mai multe ori. Electrodul de magneziu poate fi adaptat la solicitări de mai lungă sau mai scurtă durată, prin aliere cu Al, Zn, Hg sau alte metale grele, iar soluţiei de 3 — 10% NaCl i se poate adăuga apă de conductibilitate, apă de rîu sau de mare. Folosind ca electrolit soluţii de săruri de amoniu sau calciu, se poate asigura o funcţionare la temperaturi de pînă la -10 °C. Ca electrod de aer se utilizează nichel sau argint sub formă de plasă, pe care se fixează catalizatorul de platină sau argint cu ajutorul teflonului.

În pilele activate termic, toţi componenţii se găsesc la locurile lor. Electrolitul este un conductor solid la temperatura ordinară şi pentru punerea în funcţiune a pilei, este necesară aducerea lui în stare topită. Pînă în prezent s-au dezvoltat puţine asemenea sisteme, iar ca exemplu se poate cita pila:


Ca/LiCl-KCl (eutectic)$ZnCrO_4$

În locul calciului se poate utiliza şi magneziul, iar cromatul de zinc se poate substitui cu oxid de Fe, V sau W. După activarea termică, realizată prin încălzire la 400-600 °C, pilele îşi pierd repede caracteristicile, din cauza autodescărcării şi a coroziunii. De aceea, ele se pot utiliza doar intervale de timp scurte, cuprinse între cîteva secunde şi cîteva minute.

În pilele activate cu gaz formarea electrolitului are loc prin introducerea unei substanţe gazoase între electrozi. Dacă între aceştia se găseşte o anhidridă acidă, prin suflarea de vapori de apă, pila se activează prin formarea unei soluţii apoase de acid, care joacă rolul de electrolit. Formarea electrolitului devine posibilă şi în urma reacţiei dintre amoniac gazos şi $NH_4SCN$ cristalină (prin formarea unei soluţii de rodanură în amoniac) sau dintre $BF_3$ gazos şi $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ solid; în acest din urmă caz se formează o soluţie apoasă de $HBF_4$ şi acid boric. O pilă activată cu amoniac gazos, avînd ca electrozi Mg şi $PbO_2$, este capabilă de sarcini de 35 — 60 mA/cm², sub o tensiune de 1,5 V.

## 9.4 PILE SECUNDARE (ACUMULATOARE)

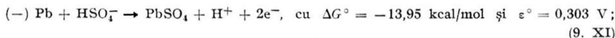
### 9.4.1 SISTEME CONVENŢIONALE

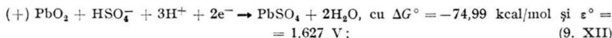
În practica zilnică a pătruns în uz un număr mic de acumulatoare; acestea sînt: acumulatorul cu plumb, acumulatorul Ni-Fe, Ni-Cd şi $Ag_2O$-Zn. Ele sînt constituite prin asocierea unui electrod de specia întîi cu altul de specia a doua, iar electrolitul este acid la cel dintîi şi alcalin la ultimele. Unele cunosc o tehnologie tradiţională şi faptul că reacţia electromotric activă se desfăşoară între substanţe comune şi în electrolit apos, explică denumirea de acumulatoare convenţionale ce au primit-o.

Acumulatorul cu plumb (P l a n t é, 1859) se simbolizează prin următorul lanţ electrochimic:

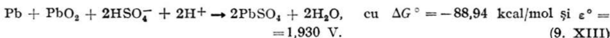

$PbO_2/H_2SO_{4,\,aq}/Pb$

Reacţiile care se petrec la cei doi electrozi atunci cînd acumulatorul furnizează energie electrică (se descarcă) sînt:


$$(-)\ Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-, \text{ cu } \Delta G^\circ = -13{,}95 \text{ kcal/mol şi } \varepsilon^\circ = 0{,}303 \text{ V}; \quad (9.\ XI)$$

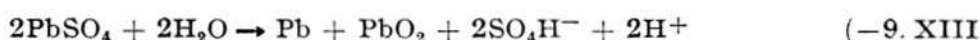

$$(+)\ PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O, \text{ cu } \Delta G^\circ = -74{,}99 \text{ kcal/mol şi } \varepsilon^\circ = 1{,}627 \text{ V}; \quad (9.\ XII)$$

sau global:



$$Pb + PbO_2 + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O, \quad \text{cu} \quad \Delta G^\circ = -88{,}94 \text{ kcal/mol și } \varepsilon^\circ = 1{,}930 \text{ V.} \qquad (9.\ XIII)$$

Reacțiile sînt reversibile, ceea ce permite regenerarea acumulatorului printr-un proces de electroliză. Pentru aceasta acumulatorul se leagă în paralel cu polii unei surse de curent continuu, cînd are loc reacția inversă:



$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2SO_4H^- + 2H^+ \qquad (-9.\ XIII$$

Dacă acumulatorul nu funcționează în condiții standard, *FEM* se calculează cu expresia:

$$E = \left(0{,}303 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{HSO_4^-}}\right) + \left(1{,}627 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a^3_{H^+} \cdot a_{HSO_4^-}}{a^2_{H_2O}}\right), \qquad (9.7)$$

$$E = 1{,}930 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H^+} a_{HSO_4^-}}.$$

unde $a_i$ reprezintă activitatea speciei $i$. În acumulatorii cu plumb, folosiți în practică, concentrația acidului sulfuric este de circa 33% (în greutate), unde conductivitatea electrolitului este maximă, iar polarizarea ohmică minimă; la această concentrație *FEM* depășește cu puțin 2V. Valoarea teoretică a densității de energie masice este de 161 Wh/kg; în realitate nu se atinge nici o pătrime din aceasta, din cauza diluării acidului, din cauza adaosului de substanțe de încărcare a masei active de la electrozi, datorită balastului constituit de diversele componente inactive ale acumulatorului (bac, conductori etc) și a polarizării.

La încărcarea și descărcarea acumultatorului cu un curent constant, același în ambele cazuri, tensiunea la borne variază după curbele *1* și *2* din figura 9.10. Dacă intensitatea curentului de descărcare este mai mare, se obține curba *3*, inferioară curbei *2*, din cauza unei polarizări mai pronunțate și a unei epuizări mai rapide a masei active de la electrozi.

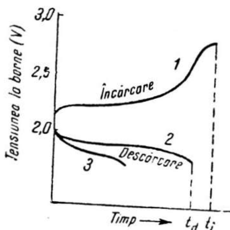



Fig. 9.10. Curbe de încărcare și descărcare la acumulator cu plumb: *1, 2* — aceeași intensitate $I_1$; *3* — intensitate $I_2 > I_1$.

Gradul de utilizare a sarcinii încărcate, așa numitul randament de încărcare $r_i$, se calculează cu ecuația:

$$r_i = \frac{t_d}{t_i}, \qquad (9.8)$$

unde $t_d$ și $t_i$ reprezintă duratele de descărcare și respectiv încărcare. Dacă intensitatea curentului nu este aceeași la încărcare și descărcare,

$$r_i = \frac{t_d I_d}{t_i I_i}. \qquad (9.9)$$

Randamentul de energie, $r_W$, se obţine cu ajutorul relaţiei:

$$r_W = \frac{\int_0^{t_d} I_d V_d \mathrm{d}t}{\int_0^{t_i} I_i V_i \mathrm{d}t}, \tag{9.10}$$

unde $V_d$ şi $V_i$ sînt tensiunile la bornele acumulatorului, la descărcare şi respectiv încărcare. Valorile integralelor din relaţia (9.10) sînt proporţionale cu mărimile suprafeţelor definite de curbele de descărcare şi încărcare, axele de coordonate şi limitele de timp $t_d$ şi $t_i$ din figura 9.10. La o descărcare de 20 de ore, densitatea de energie a acumulatorului se cifrează la 35 Wh/kg; ea poate scădea la numai 11 Wh/kg, în cursul unei descărcări brutale de 10 minute. În practică rareori se depăşeşte 20% din densitatea de energie masică teoretică a acumulatorului (v.tab.9.4); tabelul conţine şi numărul de cicluri de încărcare-descărcare pe care le suportă acumulatorul cu plumb, în comparaţie cu alte acumulatoare.

*Tabelul 9.4*

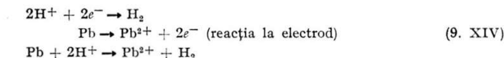
**Densităţi de energie masică $W_g$, teoretică şi practică şi numărul de cicluri de încărcare-descărcare suportate de diversele tipuri de acumulatoare.**

| Tipul de acumulator | Tensiunea la borne (V) la $I = 0$ | $W_g$(Wh/kg) teoretică* | $W_g$(Wh/kg) practic | Cicluri de încărcare-descărcare |
|---|---|---|---|---|
| Pb | 2,0 | 161 | 10–35 | 500–1 500 |
| Ni-Fe | 1,6 | 250 | 25–35 | –3 000 |
| Ni-Cd | 1,35 | 210 | 25–30 | 1 000–2 000 |
| Ag-Zn | 1,6 | 220($Ag \rightarrow Ag_2O$) | | |
| | | 350($Ag \rightarrow Ag_2O_2$) | 70–130 | 50 |
| Ag-Cd | 1,5 | 156($Ag \rightarrow Ag_2O$) | 30–45 | ~200 |
| | | 245($Ag \rightarrow Ag_2O_2$) | 45–60 | |

* Inclusiv masa electrolitului

S-a menţionat că în cursul procesului de încărcare, la cei doi poli ai acumulatorului se reface Pb(—) şi respectiv $PbO_2$(+). Cînd procesul de regenerare a maselor active s-a terminat, începe electroliza apei; degajarea de hidrogen şi oxigen la cei doi electrozi (Pb şi respectiv $PbO_2$) constituie un indiciu pentru sfîrşitul încărcării. După cum se observă din figura 9.8, degajarea hidrogenului pe electrodul de plumb şi a oxigenului pe electrodul de bioxid de plumb sînt avantajoase din punct de vedere termodinamic. În realitate, obstacolele cinetice, soldate fenomenologic cu o mare supratensiune pentru aceste reacţii indezirabile, explică funcţionarea acumulatorului de plumb. Totuşi, eliminarea completă a reacţiilor parazite, nu este posibilă. O autodescărcare puternică este consecinţa descărcării hidrogenului (polul negativ) şi reducerii $PbO_2$ de către plumbul din matriţa po-

lului pozitiv, care se suprapun peste reacţiile de electrod şi determină formarea unor potenţiale mixte; la polul negativ:

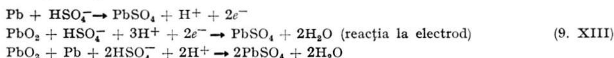


$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$$

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(reacţia la electrod)} \qquad (9.\ XIV)$$

$$Pb + 2H^{+} \rightarrow Pb^{2+} + H_2$$

iar la polul pozitiv:



$$Pb + HSO_4^{-} \rightarrow PbSO_4 + H^{+} + 2e^{-}$$

$$PbO_2 + HSO_4^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \quad \text{(reacţia la electrod)} \qquad (9.\ XIII)$$

$$PbO_2 + Pb + 2HSO_4^{-} + 2H^{+} \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Reacţia de descărcare a hidrogenului este catalizată de metalele nobile sau ionii acestora. De aceea, prezenţa accidentală a lor în acumulator poate compromite iremediabil buna lui funcţionare.

O pierdere ireparabilă a capacităţii poate surveni în urma sulfatării electrozilor. Sulfatarea constă în îmbătrînirea $PbSO_4$ care se formează la descărcarea şi autodescărcarea acumulatorului; granulele de sulfat de plumb se măresc şi devin mai greu oxidabile sau reductibile. Sulfatarea se poate minimiza printr-o exploatare îngrijită a acumulatorului.

Conform reacţiei (9.XIII), în cursul descărcării se consumă acid sulfuric, ceea ce determină scăderea densităţii electrolitului de la 1,26 g/cm$^3$, cît este în stare de încărcare, la circa 1,10 în stare descărcată. Măsurarea densităţii electrolitului din acumulator oferă o cale comodă de apreciere a stării de încărcare a acestuia.

Electrozii, confecţionaţi după diverse tehnologii, se găsesc fixaţi într-un bac de masă plastică sau ebonită rezistentă la acid şi separaţi prin plăci de masă plastică poroasă, pentru a se evita scurt-circuitarea lor.

În figura 9.11 sînt redate cîteva tipuri de electrozi utilizaţi în acumulatoare cu plumb.

În plăcile pozitive de mare suprafaţă (fig.9.11 *a*) masa activă de $PbO_2$ se formează pe lamelele de plumb, prin oxidare anodică. Plăcile în formă de grătar (fig.9.11 *b* şi *c*) conţin pasta de masă activă gata formată în momentul livrării acumulatorului. Pentru formare, pasta care constă din oxid PbO cu conţinut de 20 – 40% pulbere de plumb amestecată cu soluţie diluată de $H_2SO_4$, încorporată în plăci se supune încălzirii iar apoi electrolizei în soluţie de acid sulfuric (reducere pentru plăcile negative şi oxidare pentru cele pozitive).

Deosebit de avantajoşi, ca volum şi masă, sînt electrozii blindaţi realizaţi în ultimii ani. Pentru prepararea lor, masa activă se încorporează în tuburi confecţionate din ţesături de masă plastică sau fibră de sticlă, puse în contact cu ajutorul unor bastonaşe (centrale) de plumb (fig.9.11 *d*).

Plăcile din figura 9.11 *e* au formă de reţea cu ochiurile mari; din urmă sînt acoperite cu tablă de plumb ce conţin găuri fine.

Principala utilizare a acumulatorului cu plumb este la motoarele cu ardere internă; se mai foloseşte la acţionarea unor automotoare de cale ferată şi a unor electrocare, la alimentarea unor instalaţii de semnalizare, de alarmă, în laboratoare etc.

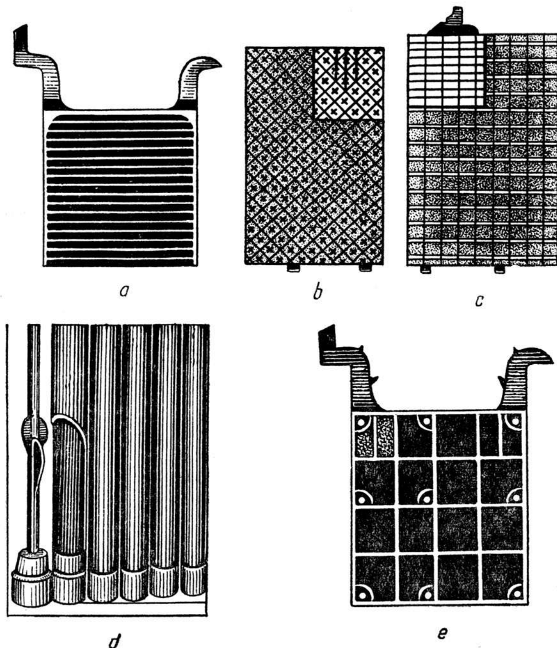


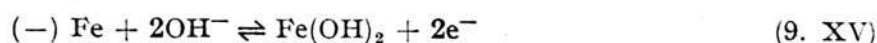

Fig. 9.11. Tipuri de electrozi utilizaţi în acumulatoarele cu plumb:
*a* — anod cu suprafaţă mare; *b* — anod în formă de reţea; *c* — catod în formă de reţea; *d* — plăci pozitive blindate; *e* — placă negativă cu depozit în „dulăpioare".

Eforturile depuse pentru realizarea unor acumulatoare robuste au dus la crearea acumulatoarelor alcaline Ni-Fe şi Ni-Cd (E d i s o n şi J u n g n e r, la începutul secolului nostru). Ele au cunoscut o epocă de înflorire prin 1910, cînd electromobilul ajunsese la mare modă. Dezvoltarea rapidă ulterioară a motorului cu ardere internă a alungat electromobilul la muzeu, dar numai pentru cîteva decenii; astăzi asistăm la un reviriment al tracţiunii electrice chemate să înlocuiască motorul cu ardere internă, care constituie sursă de poluare a aerului din marile oraşe.

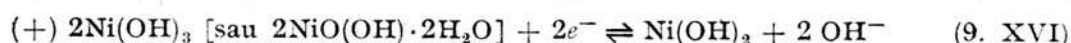
Bateriile alcaline Ni-Fe şi Ni-Cd au păstrat o parte considerabilă în domeniul fabricării surselor electrochimice de energie electrică şi au înre-

gistrat un avînt apreciabil în ultimii ani, după crearea variantei ermetic izolate de aerul atmosferic.

Reacţiile globale care au loc la electrozii acumulatorului Ni-Fe sînt următoarele:

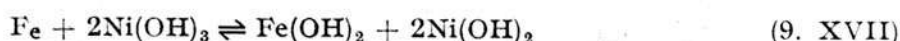


$$(-)\ Fe + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e^- \quad (9.\ XV)$$



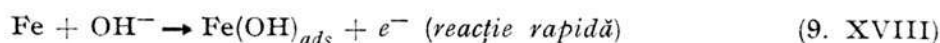
$$(+)\ 2Ni(OH)_3\ [\text{sau } 2NiO(OH)\cdot 2H_2O] + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2\ OH^- \quad (9.\ XVI)$$

sau global:

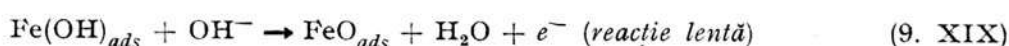


$$Fe + 2Ni(OH)_3 \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad (9.\ XVII)$$

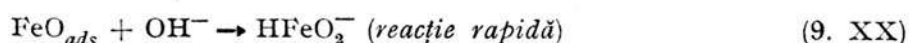
Se pare că dizolvarea fierului are loc prin intermediul stratului de oxigen adsorbit, format în urma descărcării ionilor $OH^-$. Hidroxidul adsorbit, $Fe(OH)_{ads}$ şi oxidul adsorbit $FeO_{ads}$ reacţionează mai departe cu formare de ioni $HFeO_2^-$, a căror hidroliză duce final la $Fe(OH)_2$:



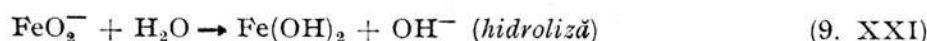
$$Fe + OH^- \rightarrow Fe(OH)_{ads} + e^-\ (\textit{reacţie rapidă}) \quad (9.\ XVIII)$$



$$Fe(OH)_{ads} + OH^- \rightarrow FeO_{ads} + H_2O + e^-\ (\textit{reacţie lentă}) \quad (9.\ XIX)$$



$$FeO_{ads} + OH^- \rightarrow HFeO_2^-\ (\textit{reacţie rapidă}) \quad (9.\ XX)$$



$$FeO_2^- + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-\ (\textit{hidroliză}) \quad (9.\ XXI)$$

În privinţa etapelor intermediare de la polul pozitiv, lucrurile sînt mai puţin clare; nu se ştie dacă la încărcare din $Ni(OH)_2$ se formează mai întîi un oxid de nichel (IV), care împreună cu $Ni(OH)_2$ duce la NiO(OH) sau mai întîi NiO(OH) şi apoi oxidul de nichel (IV) uşor reductibil.

Autodescărcarea prin degajarea de hidrogen gazos se explică la fel ca la acumulatorul acid cu plumb.

Avantajele acumulatorului alcalin asupra celui cu plumb sînt următoarele: — insensibilitate faţă de suprasolicitări mecanice şi electrice (suportînd descărcare completă);

— suportă un mare număr de încărcări (v.tab.9.4);

— intreţinere simplă.

Principalele dezavantaje de semnalat, ar fi:

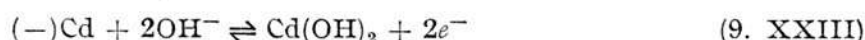
— tensiune la borne mai mică (1,35 — 1,65 V);

— randament mai mic;

— preţ de cost mai ridicat.

Utilizarea lor este preferată acolo unde există condiţii grele de lucru, cum ar fi la iluminarea trenurilor şi la acţionarea locomotivelor din mine.

Pentru a face acumulatoarele utilizabile în orice condiţii se cere evitat riscul vărsării electrolitului agresiv şi eliminarea unor operaţii de întreţinere şi a unor pericole legate de acestea. Eforturile intreprinse în această direcţie au dus la realizarea acumulatoarelor închise ermetic (anii 1940—50). Unul din acumulatoarele fabricate şi în această variantă este acumulatorul alcalin Ni-Cd, în care au loc reacţii globale cu totul asemănătoare celor din acumulatorul Ni-Fe, şi anume:

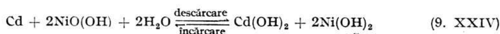


$$(-)Cd + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^- \quad (9.\ XXIII)$$



$$(+)\ 2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^- \quad (9.\ XVI)$$

sau global:



$$Cd + 2NiO(OH) + 2H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad (9.\ XXIV)$$

La acumulatorul neizolat de aerul atmosferic, gazul detonant ce se poate forma la supraîncărcare poate face acumulatorul să explodeze. Dacă hidroxidul de Cd de la polul negativ este în exces, se poate ajunge la situaţia în care la electrodul pozitiv, deja încărcat, începe degajarea oxigenului, înainte de reducerea completă a $Cd(OH)_2$ de la polul negativ. La o anumită valoare a presiunii, oxigenul pătrunde în porii electrodului de cadmiu, fără a se degaja din electrolitul imobil, aflat în capilarele separatorului microporos. La contactul trifazic oxigen-electrolit-electrod de cadmiu, reducerea oxigenului (şi implicit oxidarea cadmiului) are loc cu o viteză mare şi reacţia de încărcare a electrodului de cadmiu este stînjenită, dacă nu compromisă.

Pericolul degajării gazoase există nu numai la supraîncărcare ci şi la o descărcare exagerată. Din cauza unor fluctuaţii de calitate întîmplătoare, survenite în cursul fabricării, nu toate elementele unei baterii de acumulatoare posedă acelaşi grad de încărcare. Prin descărcarea prematură a unei pile dintr-o baterie de pile legate în serie, poate avea loc o inversare a polilor ei şi, în urma electrolizei iniţiate, să se formeze de asemenea gaz detonant. Acest dezavantaj poate fi evitat prin încorporarea în electrozi a unei cantităţi de masă antipolară. În acumulatoarele fabricate în zilele noastre, la electrodul de nichel se adaugă aşa de mult $Cd(OH)_2$ (masă antipolară), încît chiar şi în condiţii de totală oxidare a cadmiului de la electrodul negativ, în electrodul pozitiv se mai găseşte încă hidroxid de cadmiu neredus; prin aceasta degajarea hidrogenului este evitată. Degajarea eventuală a oxigenului nu mai afectează cadmiul de la electrodul negativ ci pe cel din masa antipolară conţinută în electrodul de nichel.

Dacă descărcarea se face în proporţie de 25%, viaţa acumulatorului este prelungită pînă la cîteva mii de cicluri de încărcare; în schimb, descărcări de 75% scurtează viaţa acumulatorului la numai cîteva sute de cicluri de încărcare.

Părţile componente ale unui acumulator izolat, avînd forma unui nasture, se văd în figura 9.12. Masele active se găsesc presate în coşuleţe făcute din ţesătură de sîrmă de nichel; un

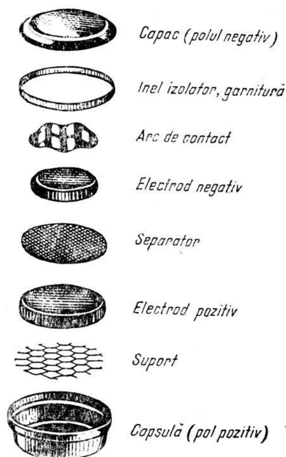



Fig. 9.12. Componenţii unui acumulator izolat Ni-Cd.

disc separator imbibat cu electrolit realizează contactul electrolitic dintre acestea.

Aceste acumulatoare se fabrică din 1953, au capacităţi variind între 4 m Ah şi 30 Ah şi se folosesc în tehnica sateliţilor şi la alimentarea unor aparate independente de reţeaua de curent electric (v.tab. 9.4).

Sînt în curs cercetări pentru realizarea unor acumulatoare de plumb izolate şi ieftine, a căror utilizare la alimentarea unor televizoare portative pare a fi deosebit de atractivă.

Încercările de a face sistemul Zn-$Ag_2O_2$, întîlnit la pilele primare uscate, regenerabil prin încărcare, întîmpină dificultăţi datorate, în principal, solubilităţii apreciabile a oxizilor de zinc în electrolit alcalin şi a tendinţei zincului de a forma dendrite în cursul procesului de încărcare, ceea ce duce la scurtcircuitarea internă a pilei. Utilizarea unor membrane separatoare semipermeabile pare să constituie o rezolvare parţială a problemei şi sistemele practic realizate se caracterizează prin densităţi de energie relativ mari (v.tab.9.4). Dar preţul de cost ridicat şi viaţa scurtă (~ 50 de cicluri de încărcare-descărcare) limitează aplicarea lor numai în scopuri speciale din domeniul militar şi tehnica zborurilor spaţiale.

### 9.4.2 SISTEME NECONVENŢIONALE

Eforturile depuse pentru fabricarea de surse electrochimice de mare densitate de energie au îndreptat atenţia cercetătorilor spre sisteme depărtate de cele convenţionale sau devenite tradiţionale în domeniul generării energiei electrice. Studiul teoretic al acestora din urmă a scos la iveală faptul că limitarea în obţinerea de densităţi de energie mari se datorează folosirii apei ca solvent al electrolitului. Avînd o tensiune de descompunere de 1,23 V, apa nu poate servi ca solvent în pile dotate cu anozi de metale foarte active, cum sînt alcalinele şi alcalino-pămîntoasele. Utilizarea unui solvent organic aprotic face posibilă confecţionarea anodului dintr-un asemenea metal puternic reducător; asocierea lui cu o sare de metal tranziţional duce la realizarea unor surse electrochimice avînd densităţi de energie ce întrec cu mult performanţele surselor ce folosesc apa ca solvent. Acumulatoare de genul Li-$CuCl_2$ sau Li-$NiCl_2$, avînd ca electrolit o soluţie de $LiAlCl_4$ în carbonat de propilenă, permite obţinerea unor densităţi masice de energie pînă la de două ori mai mari decît în acumulatorul Zn-$Ag_2O_2$ care la rîndul său este net superior acumulatorului cu plumb. Apoi trebuie menţionată şi proprietatea lor de a funcţiona într-un domeniu extrem de larg de temperatură: $-40$ şi $+70\,°C$ şi respectiv $-54°$ şi $74\,°C$.

La alegerea diverselor părţi constitutive ale pilelor cu solvenţi organici trebuie satisfăcute o serie de cerinţe. În privinţa anodului lucrurile sînt relativ simple, deoarece litiul este de departe cel mai bun pentru acest scop şi în ciuda caracteristicilor sale energetice, el nu prezintă dificultăţi deosebite de prelucrare. Litiul este un metal moale, maleabil şi uşor ($d = 0{,}53$); luciul în tăietură proaspătă dispare repede la contactul cu aerul atmosferei din cauza formării unui strat de azotură, carbonat şi hidroxid. De aceea el trebuie nu numai păstrat, dar şi prelucrat într-un mediu inert (de exemplu parafină).

*Tabelul 9.5*

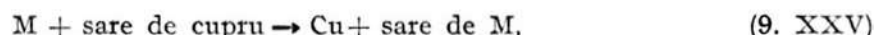
**Densități de energie masice $W_g$ ale unor reacții dintre litiu și o serie de depolarizanți**

| Depolarizantul (catodul) | Reacția | $W_g$ teoretic (Wh/kg) |
|---|---|---|
| S | $S + 2Li \rightarrow Li_2S$ | 3 000 |
| $CoF_2$ | $CoF_2 + 2Li \rightarrow 2LiF + Co$ | 1 400 |
| $CoF_3$ | $CoF_3 + 3Li \rightarrow 3LiF + Co$ | 2 280 |
| $CuCl_2$ | $CuCl_2 + 2Li \rightarrow 2LiCl + Cu$ | 1 110 |
| CuO | $CuO + 2Li \rightarrow Li_2O + Cu$ | 1 300 |
| CuS | $CuS + 2Li \rightarrow Li_2S + Cu$ | 1 100 |
| FeS | $FeS + 2Li \rightarrow Li_2S + Fe$ | 1 100 |
| $CrO_3$ | $CrO_3 + 6Li \rightarrow 3Li_2O + Cr$ | 1 920 |
| $Ag_2S$ | $Ag_2S + 2Li \rightarrow Li_2S + 2Ag$ | 500 |
| AgO | $AgO + 2Li \rightarrow Li_2O + Ag$ | 1 090 |
| $As_2O_5$ | $As_2O_5 + 10Li \rightarrow 5Li_2O + 2As$ | 1 870 |
| AgCl | $AgCl + Li \rightarrow LiCl + Ag$ | 600 |

Cercetările efectuate cu anozi de litiu, calciu sau magneziu în electroliți obținuți prin dizolvarea în acetonitril, dimetilformamidă, amestec de carbonați de etilenă (80%, masă) și propilenă a unor săruri ca $AlCl_3$, $MPF_6$ (unde M = Li, Na, K), $YPF_6$ (unde Y = $NH_4$ sau o grupare organică de azot cuaternar), au arătat că sistemele conținînd Ca și Mg se polarizează mai puternic și manifestă în circuit deschis, potențiale mult mai depărtate de valorile teoretice.

Așa cum se știe de la studiul generatorilor electrochimici primari, catodul (sau depolarizantul) este un solid asociat sau nu cu un conductor electronic inert, după cum depolarizantul nu este sau este conductor. În general catozii se confecționează prin mularea (sau comprimarea), eventual precipitarea substanței active pe un electrod suport, care are o rezistență mecanică apreciabilă și o bună conductibilitate electronică. În tabelul 9.5 sînt cuprinse energiile masice ($W_g$) teoretice exprimate în Wh/kg, corespunzătoare cîtorva depolarizanți, asociați cu anodul de litiu. Se vede că, din punct de vedere energetic, sulful deține o poziție extrem de favorabilă. Dar utilizarea lui este imposibilă din cauza unei slabe conductibilități electronice, a solubilității sale în unii solvenți organici și datorită dificultăților întîmpinate în încercările de suprimare sau atenuare a polarizării pe care o manifestă catozii construiți cu el.

În figura 9.13 s-au reprezentat energiile specifice masice, $W$, teoretice ale unor reacții.



$$M + \text{sare de cupru} \rightarrow Cu + \text{sare de } M, \qquad (9.\ XXV)$$

pentru diverși anioni ai sării de cupru (flourură, clorură, sulfat și sulfură), iar în figura 9.14 același parametru, dar pentru reacția



$$2Li + MA_x \rightarrow LiA_x + M \qquad (9.\ XXVI)$$

unde A este fluorură, clorură, sulfat, acetat și sulfură; $x = 1$ și 2.

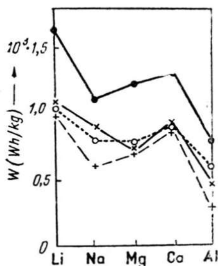



Fig. 9.13. Valoarea energiei specifice pentru reacţia M + sare de Cu → Cu + sare de M.

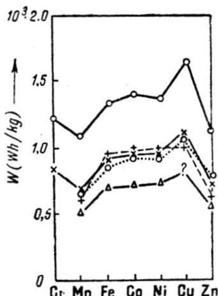



Fig. 9.14. Energia specifică teoretică pentru reacţia: $Li_2A$ + M, în funcţie de metalul M de la catod.

Din analiza figurilor rezultă poziţiile avantajoase ale litiului (anod) şi respectiv ale sărurilor de cupru (catod). Pe figuri se observă şi rolul deosebit pe care-l deţin fluorurile în comparaţie cu celelalte săruri, graţie masei lor minime.

În ceea ce priveşte solventul şi electrolitul, alegerea nu este tocmai atît de uşoară; fiind în permanent contact cu electrozii solventul trebuie să fie total indiferent faţă de aceştia. Inerţia chimică a solvenţilor organici faţă de litiu este asigurată de absenţa hidrogenului mobil din moleculele lor; de aceea acizii, alcoolii, aminele, aldehidele şi fenolii sînt excluşi apriori din discuţie. De asemenea, nu pot fi luate în considerare clase de substanţe cum sînt hidrocarburile alifatice nesaturate şi nitrilii, pentru care litiul este catalizor de polimerizare.

O altă cerinţă esenţială în selecţionarea solventului este legată de conductibilitatea soluţiei obţinute prin dizolvarea electrolitului (o sare anorganică); solventul trebuie să solve uşor şi să ionizeze cît mai complet electrolitul ai cărui ioni transportă curentul în interiorul pilei. Astfel se explică preferinţa acordată unor solvenţi organici avînd constante dielectrice mari şi nefăcînd parte din categoriile prohibite, menţionate mai sus, cum ar fi: nitrometanul ($D = 36$), butirlactona ($D = 39$), carbonatul de propilenă, foarte mult căutat ($D = 64$), dimetilsulfoxidul ($D = 49$) ş.a.

Printre sursele electrochimice de energie neconvenţionale acumulatorul zinc-aer cunoscut şi într-o variantă de pilă galvanică primară, se bucură de un interes deosebit. Fabricat deocamdată pe scară limitată, el constituie un rival potenţial al acumulatoarelor larg răspîndite actualmente. Folosirea lui ca sursă de energie pentru echipament portativ, cum ar fi radiouri, magnetofoane, aparate de filmat etc, cu un randament superior celui din acumulatoarele cu plumb este promiţător, deşi dezavantajul autodescărcării, încă nerezolvat satisfăcător, trage destul de greu în cumpănă. Deoarece randamentul de conversie a energiei chimice în electricitate poate

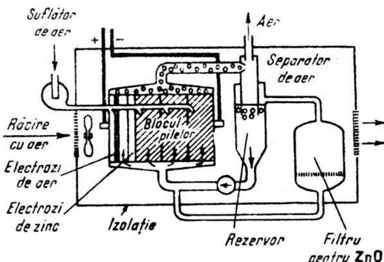



Fig. 9.15. Schema de funcţionare a unei baterii de pile Zn-aer.

atinge valori de circa 50%, iar densitatea masică de energie se apropie de 180 Wh/kg, bateriile zinc-aer prezintă caracteristici ce le-ar face apte şi la alimentarea unor electromobile.

Electrodul pozitiv este poros, iar substanţa activă este oxigenul din aerul atmosferic, amintind prin funcţionarea sa de electrodul echivalent din pilele de combustie (v.secţiunea 9.5). În figura 9.15 este redată schema de funcţionare a unui acumulator Zn-aer; electrolitul alcalin circulă prin celulă, pentru a îndepărta oxidul de zinc format şi a evita astfel pasivarea electrodului de zinc; oxidul de zinc este filtrat şi depozitat, în timpul descărcării urmînd să reintre în circuit în timpul încărcării, cînd se reduce la zinc metalic. La electrodul de aer, în timpul încărcării se degajă oxigen, care se răspîndeşte în aer, iar în timpul descărcării are loc reducerea oxigenului din aerul atmosferic. Reacţia globală electromotric activă este deci:



$$Zn + 1/2\ O_2 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} ZnO \qquad (9.\ XXVII)$$

## 9.5 PILE DE COMBUSTIE

### 9.5.1 DEFINIŢIE ŞI ISTORIC

Cum s-a menţionat (secţ. 6.2), pilele de combustie sînt generatoare de energie electrică, alimentate continuu cu specie activă la electrozi. La electrodul de combustibil are loc oxidarea acestuia din urmă cu oxidantul alimentat la celălalt electrod. Printre cei mai obişnuiţi combustibili se citează $H_2$, $CH_3OH$, $N_2H_4$, hidrocarburi, CO ş.a., iar ca oxidant oxigenul pur sau diluat (aer atmosferic) ş.a.

Cea mai bine studiată şi mai răspîndită este pila hidrogen-oxigen ($H_2$-$O_2$), care a servit ca sursă de energie electrică şi apă, pe capsulele trimise în cosmos în cadrul proiectelor *Gemini* şi *Apolo*. În această pilă, procesul

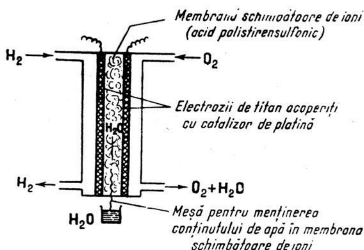



Fig. 9.16. Schema pilei de combustie $H_2$-$O_2$, folosită pe navele proiectului G e m i n i.

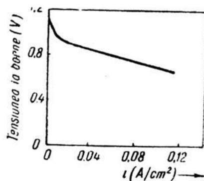



Fig. 9.17. Performanțele unei pile de combustie $H_2$-$O_2$.

electromotric activ, invers electrolizei, constă în sinteza apei din elementele constitutive; reacția controlată, eliberează energie electrică și căldură în cantitate echivalentă cu entalpia liberă a reacției de formare a apei.

Figură 9.16 reproduce schema pilei de combustie $H_2$-$O_2$ utilizată în proiectul Gemini. Între doi electrozi subțiri de titan acoperit cu catalizor de platină, se găsește un strat subțire de rășină schimbătoare de ioni alcătuită dintr-un amestec de acid polistirensulfonic, politrifluroroetilenă, plastifiant ș.a.; grosimea pilei nu depășește 0,5 mm.

În pilă au loc următoarele reacții:



$$(+)\ 2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \qquad (9.\ XXVIII)$$

și



$$(-)\ O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (9.\ XIV)$$

Deoarece conductibilitatea electrică a membranei este puternic dependentă de conținutul de apă, acesta se reglează cu ajutorul unor meșe de drenaj sau de alimentare prin capilaritate (fig.9.16). Performanțele unui singur element (pilele se folosesc asamblate în baterii ce însumează zeci de elemente) sînt redate în figura 9.17. O mare pierdere de putere se datorează rezistenței membranei schimbătoare de ioni (polarizare ohmică) și supratensiunii manifestate de electrodul de oxigen. Bateria utilizată pe cea dintîi navă Gemini avînd oameni la bord, avea puterea medie de 900W și cea maximă de 2 KW. Sistemul furniza și 0,56 l de apă/kWh de energie electrică.

Ideea pilei de combustie datează de pe la începutul secolului trecut și se leagă de numele lui D a v y (1802), iar posibilitatea realizării ei a fost demonstrată în 1839 de G r o v e, care oxida hidrogen cu oxigen într-un voltametru, cu paralela producere de energie electrică.

Problema electrozilor și a electrocatalizatorilor incorporați în aceștia a constituit temă centrală în cercetările consacrate pilelor de combustie. Încă prin 1889 se semnala scăderea activității catalitice a negrului de platină păstrat în contact cu electroliții, iar prin 1913 costul electrozilor

era simţitor redus prin întroducerea cărbunelui ca suport al electrocatalizorului de platină.

Electroliţii topiţi au fost încercaţi încă de prin a doua jumătate a secolului trecut, iar în 1894 Ostwald făcea propunerea, îndrăzneaţă pe acea vreme, de a înlocui maşinile termice cu pile electrochimice, în care cărbunele să fie oxidat la $CO_2$, iar oxigenul redus.

În al treilea şi al patrulea deceniu al secolului nostru se înregistrează o scădere a interesului pentru pilele de combustie, din cauza părerii ce se formează în acel timp, că electrooxidarea combustibililor organici lichizi nu poate primi o soluţie practică. Situaţia se schimbă după cel de al doilea război mondial şi revirimentul este marcat de cercetările lui Davtian asupra electroliţilor solizi utilizaţi în pilele de combustie fierbinţi alimentate cu hidrocarburi şi de cercetările lui F.T. Bacon asupra pilei $H_2$-$O_2$ cu electrolit alcalin. Cererile de generatori de putere avînd masă redusă, destinaţi unor scopuri speciale, cum ar fi de exemplu navigaţia cosmică, imprimă un nou impuls cercetărilor şi dezvoltării pilelor de combustie.

Tehnologia pilelor de combustie a marcat un progres însemnat prin introducerea electrozilor poroşi cu dublu schelet (*DSK*), realizaţi de Justi, Winsel ş.a. pe suporturi de metale Raney şi a electrozilor difuzivi de cărbune, în ai căror pori se găseşte depus electrocatalizatorul; apoi trebuie amintite întroducerea membranelor schimbătoare de ioni în calitate de electrolit în pilele $H_2$-$O_2$ rece (v. mai sus) şi apariţia unor suporturi poroase de masă plastică, pe care se depun filme subţiri de metale, care joacă rolul dublu de colector de curent şi electrocatalizor.

### 9.5.2 CLASIFICARE. ELECTROLIŢII ŞI COMBUSTIBILII PILELOR DE COMBUSTIE

Pilele de combustie se clasifică în principal după două criterii, unul ia în considerare temperatura de funcţionare, iar celălalt electrolitul utilizat. Clasificarea se poate face ţinînd seama şi de natura combustibilului (lichid sau gazos) sau de faptul că alimentarea se face direct cu combustibil sau cu produsul obţinut după o prealabilă reformare catalitică a acestuia (pile directe şi indirecte).

De cele mai multe ori şi în special în cazul pilelor reci care funcţionează la temperaturi $< 100\,°C$, ca electrolit se utilizează o soluţie apoasă de acid mineral ($H_2SO_4$, $H_3PO_4$) cînd pilele se numesc acide. Dacă electrolitul este o soluţie apoasă de KOH pila este alcalină. Tot în domeniul temperaturilor joase pilele pot conţine în locul electrolitului lichid o membrană schimbătoare de ioni. Aceasta este un material solid de natură organică sau minerală, saturată cu apă şi constituită dintr-o reţea cristalină, în care există anumite centre de funcţii acide sau bazice capabile să se schimbe cu anumiţi ioni din soluţie. Conductibilitatea membranei saturate cu apă este asigurată de ionii $H^+$ şi $OH^-$ extrem de mobili. Principalul avantaj al pilelor cu membrană schimbătoare de ioni constă în posibilitatea eliminări apei (produs de reacţie) prin exsudare, evitîndu-se inconvenientul diluării electrolitului de la pilele ce conţin soluţii apoase de acid sau

hidroxid alcalin. Un dezavantaj esențial al lor este constituit de marea rezistență electrică, responsabilă de pierderi însemnate prin așa numita polarizare (sau supratensiune) ohmică.

Sărurile topite sînt excelente conductoare ionice și se utilizează ca electroliți în pilele calde. Pentru motive de stabilitate în funcționare, se preferă carbonații alcalini, cînd, de exemplu temperatura de lucru a pilei poate fi de 650 °C, depășind cu puțin temperatura de topire a eutecticului ternar $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + Li_2CO_3$.

Anumiți oxizi refractari prezintă la temperaturi foarte ridicate, chiar în stare solidă, o conductibilitate ionică, prin $O^{2-}$, apreciabilă. Această proprietate este exploatată în pilele de combustie fierbinți, care funcționează la temperaturi ceva mai mari de 1 000 °C. Proprietățile acestor oxizi pot fi îmbunătățite prin realizarea unor amestecuri adecvate și a unor concentrații de goluri sau vacanțe în ioni $O^{2-}$ ( $O^{2-}$) pentru a satisface cerinței de minimă conductivitate cationică și electronică; un exemplu poate constitui amestecul: $[ZrO_2]_{0,85}$ $[CaO]_{0,15}$ $[O^{2-}]_{0,15}$ în care concentrația de goluri sau vacanțe în ioni oxigen este de 15%.

În general, electrolitul trebuie să posede o conductibilitate electronică neglijabilă și să fie greu permeabil la difuzia directă a oxigenului și combustibilului; dacă electrolitul este un conductor electronic, pila tinde să se descarce prin propriul său electrolit, iar dacă difuzia rapidă a oxigenului și a combustibilului este posibilă, are loc oxidarea parțială, neelectrochimică a celui din urmă, însoțită de o scădere a randamentului de funcționare a pilei. Rareori se întîmplă ca oxigenul să difuzeze prin electrolit pentru a provoca neplăceri. Totuși, în cazul unor combustibili ca metanolul, hidrazina sau amoniacul, care se găsesc dizolvați în electrolit și caracterizați prin viteze mari de difuzie în electrolit, se cer luate unele măsuri de precauție.

În majoritatea cazurilor oxidantul este oxigenul, pur sau diluat sub formă de aer. Rareori se folosesc oxidanți cum ar fi cloritul, clorul sau alte substanțe.

În privința combustibilului, posibilitatea de alegere este mult mai mare, în capul listei trebuie menționat hidrogenul, foarte studiat și reactiv. Neluînd în seamă pericolul inflamabilității, principalul dezavantaj al utilizării lui îl constituie imposibilitatea lichefierii, ceea ce pune probleme dificile legate de volumul sistemului și care poate constitui un handicap serios uneori. În unele aplicații militare acest dezavantaj a fost rezolvat prin folosirea hidrurii de litiu, care degajă hidrogen sub acțiunea apei.

Oxidul de carbon și mai ales hidrocarburile sînt actualmente mult mai puțin reactive decît hidrogenul, dar se folosesc cu succes la alimentarea pilelor calde cu carbonați topiți; caracteristicile teoretice ale cîtorva reacții de combustie cu hidrocarburi, figurează în tabela 9.6.

Metanolul este unul din rarii combustibili ce se pot compara, sub raportul curentului debitat, cu hidrogenul. Oxidarea lui se poate efectua atît în electrolit alcalin cît și acid, deși în cazul dintîi există inconvenientul degradării în urma absorbției $CO_2$ rezultat din reacția de oxidare. În figura 9.18 reactivitatea hidrogenului este comparată cu aceea a metanolului, amoniacului și hidrazinei, substanțe ce completează lista combustibililor mai frecvent studiați. Pe diagrama $i$-$\varepsilon$ s-a trasat și curba de polari-

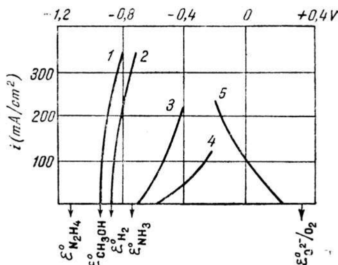



Fig. 9.18. Curbele de polarizare la oxidarea $H_2$, $N_2H_4$, $NH_3$ și la reducerea oxigenului în mediu alcalin.

zare la reducerea oxigenului, iar prin săgeți s-au localizat potențialele normale standard de oxidare, calculate din date termodinamice. La compararea reactivității electrochimice trebuie luate în considerare pozițiile curbelor de polarizare experimentale în raport cu potențialele calculate. Se observă că deși potențialele normale ale metanolului și hidrazinei sînt mai negative decît potențialul normal al hidrogenului, densitățile de curent nu devin importante la primii decît la potențiale net superioare (mai pozitive) celor teoretice, tocmai din cauza reactivităților electrochimice mai reduse decît a hidrogenului (fig.9.18). Din acest motiv randamentul de oxidare al metanolului este de două ori mai mic decît al hidrogenului. Comparat cu avantajul utilizării unui combustibil lichid, inconvenientul ar fi minim dacă pila cu metanol ar fi mai ușor de realizat decît cea cu hidrogen. În realitate, electrozii de hidrogen sînt mai greu realizabili decît cei de metanol, dar construirea pilei alimentate cu metanol pune o serie de probleme destul de delicate.

Tabelul 9.6 conține unele date termodinamice, *FEM* și randamentele maxime, *r*, ale conversiei electrochimice de energie pentru cîteva reacții de pile de combustie.

*Tabelul 9.6*

**Entalpia liberă, entalpia, *FEM* și randamentul maxim al unor reacții electromotric active din pile de combustie**

| Reacția | $\Delta G°$ (kcal) | $-\Delta H°$ (kcal) | $E$ (V) | $r = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100(\%)$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ | 56,69 | 68,32 | 1,229 | 83 |
| $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ | 195,50 | 212,80 | 1,060 | 92 |
| $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ | 503,90 | 530,61 | 1,093 | 95 |
| $C_{10}H_{22} + 10\ 1/2O_2 \rightarrow 5CO_2 + 11H_2O$ | 1574,42 | 1632,33 | 1,102 | 97 |
| $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ | 168,95 | 182,61 | 1,222 | 93 |
| $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ | 61,45 | 67,63 | 1,333 | 91 |
| $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ | 144 | 144,8 | 1,570 | 99 |

### 9.5.3 ROLUL ELECTROZILOR POROŞI

Aşa cum s-a menţionat (secţ.5.58) folosirea electrozilor poroşi în sistemele de conversie electrochimică a energiei este justificată prin proprietatea acestora de a oferi o suprafaţă de reacţie mult mărită pe unitate de volum. Aceasta este echivalentă şi cu o densitate de curent aparentă mărită.

În cazul reactanţilor gazoşi, aşa cum se întîmplă cu unele pile de combustie, electrodul poros numit şi electrod difuziv de gaz, este necesar şi pentru crearea unei separări stabile între gaz şi electrolit. Spre deosebire de aceasta, în pilele galvanice în care atît reactanţii cît şi produşii de reacţie sînt solizi (de exemplu bateriile de buzunar) sau în pilele de combustie alimentate cu combustibil dizolvat în electrolit (pile directe cu metanol, amoniac sau hidrazină), electrodul, de asemenea poros, este complet imers în lichid. Cele două tipuri de electrozi sînt ilustrate în figura 9.19. Partea expusă către gaz a electrozilor difuzivi conţine pori mai mari, pe cînd porii dinspre electrolit sînt mai fini, pentru a facilita menţinerea echilibrului trifazic electrod-electrolit-gaz. Avantajul unui gradient al porilor în echilibrul trifazic este uşor de arătat cu ajutorul relaţiei ce leagă raza, $r_1$, porilor fini şi raza, $r_2$, porilor mari de presiune diferenţială, $\Delta p$, de-a curmezişul electrodului:

$$\Delta p = 2\sigma \cos\theta \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right), \qquad (9.\ 11)$$

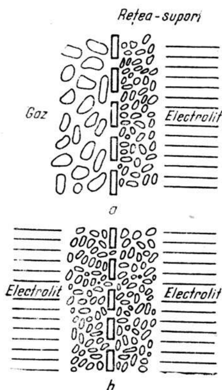



Fig. 9.19. Electrozi poroşi: *a* – electrodul difuziv de gaz; *b* – electrodul imers în electrolit.

unde $\sigma$ este tensiunea interfacială; iar $\theta$ unghiul de racord. La echilibru, presiunea diferenţială este egalată de presiunea capilară. Din ecuaţia (9.11) rezultă că presiunea diferenţială variază invers proporţional cu raza porilor; cu cît diametrul porilor este mai mic, cu atît $\Delta p$ suportat este mai mare, ceea ce este echivalent cu presiunea de alimentare a gazului şi densitatea de curent debitată mai mari. Gradientul de porozitate pe direcţia normală a electrodului se poate obţine prin presarea de pulberi avînd granulaţii diferite pe cele două feţe ale reţelei suport (fig. 9.19 *a*); în aceste condiţii limita fazei gazoase poate fi menţinută la locul de întîlnire a celor două porozităţi diferite. Pe baza acestor fapte a reuşit B a c o n să construiască în 1954 pila de combustie $H_2$-$O_2$, de mare presiune; structurile poroase, realizate prin presarea de pulbere de nichel de granulaţii diferite, aveau diametrele porilor fini de $2 - 5\ \mu$ şi ale porilor mari de $20 - 30\ \mu$.

Trebuie să se menţioneze că dacă $\Delta p$ este mai mică decît presiunea capilară, electrolitul poate „înneca" porii electrodului, iar dacă $\Delta p$ depăşeşte presiunea capilară, se creează condiţii pentru barbotarea gazului în electrolit. Prin urmare, condiţia unei funcţionări normale a electrodului se poate exprima prin inegalitatea:

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r_2} < p_g - p_e < \frac{2\sigma \cos \theta}{r_1}, \tag{9.12}$$

unde $p_g$ şi $p_e$ reprezintă presiunile gazului dinspre partea de unde se alimentează şi respectiv dinspre partea electrolitului, iar $r_1$ şi $r_2$ razele capilarelor fine şi respectiv mari.

Referitor la separarea fazelor lichid-gaz, lucrurile nu trebuie înţelese simplist; dincolo de limita de separare a celor două structuri, înspre faza gazoasă, lichidul pătrunde sub formă de peliculă continuă foarte fină, avînd grosimea de ordinul 1 $\mu$, de-a lungul pereţilor porilor mari. Tocmai în aceste zone au loc cele mai multe reacţii şi este transportată cea mai mare parte a curentului.

Dar gradientul de porozitate nu este singurul parametru capabil să determine menţinerea cu succes a echilibrului trifazic din interiorul structurii poroase a electrodului. După cum se vede din ecuaţia (9.11), un tratament hidrofobizant al electrodului, de exemplu prin aplicarea unui strat subţire de teflon, menit să mărească $\sigma$ şi $\theta$ pentru o valoare determinată a razei porilor, acţionează tot în sensul măririi presiunii diferenţiale.

Electrozii total imerşi sînt mai simpli din punct de vedere mecanic. La aceştia, condiţia ideală constă în completa pătrundere a electrolitului în porozitatea electrodului; este de dorit un mare procent de porozitate volumică, iar porii se preferă cît mai liberi de tensiuni şi tortuozităţi. Dimensiunile particulelor trebuie în aşa fel alese încît să se obţină un bun contact atît între ele cît şi cu reţeaua suport, facilitînd conductibilitatea electronică în toată masa electrodului.

Electrodul ideal imers nu trebuie să aibă pori complet închişi pentru circulaţia electrolitului spre şi dinspre faza lui de volum, deoarece reacţia de electrod se desfăşoară aproape exclusiv în pori, suprafaţa exterioară a electrodului fiind relativ mică în comparaţie cu cea internă, obţinută prin însumarea porilor tuturor pereţilor capilari.

Viteza de reacţie din porii electrodului, în orice punct, este dependentă de potenţialul la interfaţă, densitatea de curent ce se scurge prin interfaţa electrod/electrolit; de concentraţiile speciilor reactante ce ajung în pori şi, în largă măsură, de natura electrocatalizatorului depus pe electrod. Aceste condiţii locale sînt guvernate la rîndul lor de transferul de masă al speciilor reactante şi de transportul curentului spre un anumit punct şi de la acest punct al interfeţei spre altul. De aceea, pentru a completa caracterizarea a electrodului poros, este necesară cunoaşterea distribuţiei reacţiei de electrod în masa electrodului.

În încheiere trebuie menţionat că tendinţa generală în ultimii ani a fost pentru reducerea grosimii electrozilor poroşi la numai cîteva zecimi de mm, indiferent că este vorba de electrozi fabricaţi prin presarea unor pulberi metalice, cărbune activat şi catalizator sau prin amestecarea unor

compuşi organici avînd rol de liant cu mase catalitice de mare activitate, pentru a obţine electrozi flexibili. Cercetările efectuate în ultimul deceniu au permis reducerea substanţială a consumului specific de catalizator scump (platină, metale platinice sau aliaje ale acestora) la numai cîteva mg/cm², precum şi introducerea unor noi catalizatori, din a căror compoziţie s-a eliminat parţial sau chiar total componentul platinic.

### 9.5.4 CONCLUZII. RELAŢIA DINTRE CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ DE ENERGIE ŞI ENERGIA NUCLEARĂ CA SURSĂ DE PUTERE

Una din tendinţele certe de dezvoltare a activităţii de conversie a energiei o constituie utilizarea din ce în ce mai largă a energiei nucleare ca sursă de energie primară şi transformarea ei în centrale nuclear-electrice în energie electrică. Se pune întrebarea dacă această activitate practică umană va afecta sau nu conversia electrochimică de energie? Întrebarea are mai multe aspecte a căror menţionare va contribui la revelarea atît a laturii competitive cît şi a celei de cooperare dintre cele două genuri de conversie de energie.

Fără îndoială, sursele de putere nucleare sau centralele nuclear-electrice (*CNE*) vor concura instalaţiile mari, potenţiale, de conversie electrochimică de energie, cum ar fi centralele de pile de combustie. Consumarea uraniului în *CNE* sau combustia electrochimică a gazelor naturale în pile de combustie constituie o chestiune ce depinde de profilul şi resursele economiei locale într-o ţară dată. Aproape jumătate din costul energiei electrice necesare în scopuri productive sau menajere îl reprezintă transportul ei prin conductori. S-au făcut calcule şi s-a ajuns la concluzia că revine mai ieftină pomparea gazelor prin conducte decît transportul curentului electric prin conductori electrici, ceea ce a născut ideea distribuirii hidrogenului obţinut prin radioliza apei spre punctele unde este nevoie de energie electrică. şi conversia lui în electricitate fie prin combustie electrochimică în pile de combustie, fie prin combustie termică în termocentrale; avem de a face cu o filieră unde cele două tipuri de conversii sînt cooperante. Conversia în energie electrică a energiei chimice înmagazinate în gazele naturale şi cărbuni trebuie considerată într-o lumină diferită de consumarea în acelaşi scop a rezervelor de petrol, deoarece acesta din urmă este mai folositor ca materie primă în industria petrochimică (prepararea de diverşi compuşi chimici folositori, ba chiar alimente).

În privinţa aplicaţiilor celorlalte convertizoare electrochimice nu se întrevede competiţia cu generatoarele de putere bazate pe energia nucleară decît în cazul unor staţii mobile folosite în special la tracţiunea unor nave marine mari. Dacă necesarul de putere nu depăşeşte 100 kW, conversia electrochimică poate fi însă concurată de alte filiere, a căror rentabilitate este puternic influenţată de durata (fig.9.20) şi de energia maximă ce se poate livra pentru masa minimă.

Se ştie că energia nucleară se transformă în *CNE* în energie electrică prin intermediul energiei termice; energia termică a fisiunii serveşte la încălzirea fluidului motor, care acţionează asupra unor pistoane sau asupra paletelor unei turbine, energia mecanică astfel obţinută transmiţîndu-se

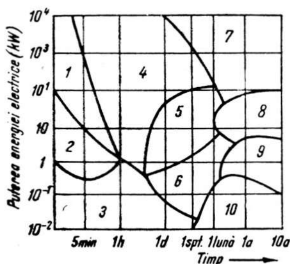



Fig. 9.20. Zonele de aplicabilitate ale diverselor convertizoare de energie, în funcție de timp și putere furnizată: *1* — turbine cu alimentare chimică; *2* — turbine chimice + baterii; *3* — baterii; *4* — mașini criogene $H_2$-$O_2$; *5* — mașini criogene + pile de combustie; *6* — pile de combustie *7* — sisteme nucleare dinamice (centrale, nuclear-electrice-*CNE*); *8* — *CNE* + Pile solare; *9* — colectoare de energie solară; *10* — pile fotovoltaice și radioizotopi.

unor motoare electrice. În secțiunea 9.2 s-a discutat dezavantajul legat de randamentul scăzut al filierelor obligate să adopte un intermediar termic.

În principiu, energia primară nucleară poate fi convertită în energie electrică, cu ajutorul convertizoarelor electrochimice, fără pierderi C a r n o t, deci cu randamente superioare, bucurîndu-se de toate avantajele unor condiții de temperatură relativ coborîtă și evitîndu-se dificultățile întîmpinate în reactorii nucleari de temperatură înaltă. Metoda ar permite utilizarea energiei nucleare pentru descompunerea unor substanțe cum ar fi de exemplu apa și recombinarea produșilor de descompunere (aici $H_2$ și $O_2$) în reactori electrochimici de tipul pilelor de combustie și ar constitui un sistem de pilă de combustie regenerată cu ajutorul energiei nucleare. Dacă toată energia radioactivă emisă de nucleele care se dezintegrează ar fi utilizată în producerea de specii radiolizate stabile, randamentul filierei ar fi limitat numai de randamentul pilei de combustie, care se poate cifra la ~ 75%, aproape dublul celor mai bune randamente din *CNE* mari și mult mai mare decît dublul randamentelor din reactorii nucleari mici.

Dar, deși particulele rezultate din dezintegrarea nucleară disociază un număr mare de molecule prin trecerea lor într-un mediu oarecare (de exemplu o soluție ce conține anumite specii chimice), multe din fragmentele de disociere se recombină între ele, reducînd simțitor randamentul radiolizei; din acest motiv, randamentul global nu ar depăși 10%. Filiera este încă în faza de dezvoltare inițială și una din variantele ei este schițată în figura 9.21.

Un ultim aspect, vrednic de menționat este legat de poluarea atmosferei prin combustia electrochimică a unor combustibili fosili. Este adevărat că produsul de oxidare completă al acestora este $CO_2$, dar cantitatea răspîndită în atmosferă nu ajunge decît la 1/3 sau cel mult 1/2 din cantitatea diseminată în urma arderii combustibililor în motoarele cu ardere internă și în termocentrale pentru a genera aceeași energie. Nu trebuie neglijat nici faptul important că prin combustie electrochimică nu se obțin produși de combustie incompletă. Calculele arată că bioxidul de carbon răspîndit în atmosferă prin combustia electrochimică nu modifică semnificativ situația încă vreo 30 — 100 ani. Între timp, proporția ce

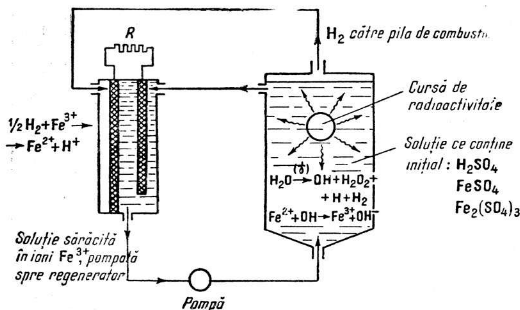



Fig. 9.21. Schema unei pile de combustie cu regenerare radiolitică.

revine energiei electrice de origine nucleară va crește simțitor, iar prețul electricității se va micșora, probabil și în urma introducerii fuziunii controlate. Abundența energiei electrice va facilita pătrunderea ei și în domeniile unde astăzi se folosesc încă generatoare termice de energie; transportul va deveni în întregime electrificat, din motive economice. La toate acestea va contribui în largă măsură conversia electrochimică de energie, care va asigura și posibilitatea stocării electricității din ce în ce mai puțin în sisteme clasice — convenționale, și din ce în ce mai des în acumulatoare noi, cum sînt pilele AgZn, de combustie sau cele cu solvenți organici, caracterizate prin performanțe și parametri superiori.

## 9.6 PILE CU MEMBRANE SEMIPERMEABILE. BIOCURENȚI

Dacă două soluții avînd concentrații diferite sînt separate cu o membrană semipermeabilă, de-a curmezișul membranei apare o cădere de potențial. Să considerăm o membrană permeabilă numai pentru anionii $Cl^-$. Diferența de potențial care ia naștere numită potențial de membrană $\varepsilon_{mb}$ se poate calcula cu relația lui N e r n s t:

$$\varepsilon_{mb} = 0{,}059 \lg \frac{a_{Cl^-}}{a'_{Cl^-}}, \qquad (9.13)$$

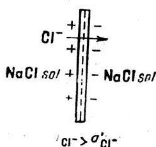



Fig. 9.22. Formarea potențialului de membrană.

unde $a_{Cl^-}$ și $a'_{Cl^-}$ sînt activitățile ionilor $Cl^-$ din cele două soluții. Fața membranei aflată în contact cu soluția mai diluată se va încărca negativ (fig. 9.22). O însumare în serie a potențialelor de membrană se realizează prin alternarea unor membrane schimbătoare de cationi și anioni (M a n e c k e, 1952). Prin descărcare, concentrațiile soluțiilor se

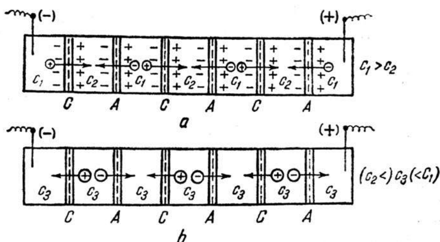



Fig. 9.23. Bateria de membrane legate în serie:
*a* — în timpul descărcării și *b* — la începutul încărcării.

egalează; dimpotrivă, prin încărcare, concentrațiile se diferențiază din nou (fig. 9.23).

Densitățile de putere și de curent ale unor asemenea baterii de membrane se situează mult sub valorile obținute cu acumulatoarele convenționale.

Funcționarea pilelor cu membrane schimbătoare de ioni permite explicarea producerii biocurenților în organismele animalelor. Potențialul de membrană este observabil și la membranele care delimitează celulele animale și care constituie o interfață lichid-gel sau lichid-lichid. Ele au grosimi cuprinse între 5 și 10 nm și sînt alcătuite din lipide și proteine superior organizate. În celule și în mediul ambiant (interstițial) se găsesc soluții apoase de electroliți, avînd rezistivități de ordinul a 20 — 200 Ω/cm. Rezistivitățile membranelor de suprafață se cifrează la $10^7 - 10^{10}$ Ω/cm și sînt comparabile cu rezistivitățile semiconductorilor.

Lichidul celular și cel interstițial au compoziții chimice diferite. Astfel la celulele nervoase, ionii $Na^+$ și $Cl^-$ reprezintă $> 90\%$ din speciile ionice din afara celulei și mai puțin de 10% în interiorul celulei, unde ionii $K^+$ și unele specii ionice negative organice sînt preponderente. Acestea din urmă sînt prea voluminoase pentru a putea traversa membrana celulară, care este permeabilă numai pentru $Na^+$, $K^+$ și $Cl^-$. Măsurătorile experimentale arată că în interiorul celulelor în repaos concentrația ionilor $K^+$ este de 30 de ori mai mare ca în exterior, unde în schimb concentrația ionilor $Na^+$ este de 10 ori mai mare decît în interiorul celulei.

Din cauza diferențelor de mobilitate a speciilor ionice la traversarea membranei celulare, ionii $K^+$ și $Cl^-$ pot pătrunde mai ușor în celulă decît ionii $Na^+$ și toți ionii anorganici sînt mai mobili în comparație cu ionii organici, mult mai mari. Acestor diferențe de mobilități sau permeabilități li se datorează curenții de difuzie diferiți, a căror rezultantă constituie curentul de membrană, asociat cu o diferență de potențial de membrană care la membranele celulelor normale este cuprins între 30 și 100 mV, valoarea particulară depinzînd de tipul celulei: + 90 mV pentru mușchi, 70 mV la celule nervoase, −40 mV la celulele hepatice etc. Tot din același

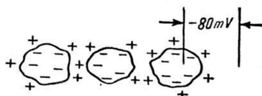



Fig. 9.24. Potențialul de membrană al celulelor vii, în stare de repaos. Potențialul exterior se consideră, arbitrar, zero.

motiv fața exterioară a celulei în stare normală de repaos, este încărcată pozitiv (fig. 9.24).

În stare de repaos membrana celulară este permeabilă selectiv pentru ionii $K^+$, dar în stare excitată, în urma unui mecanism încă neelucidat, ea își modifică selectivitatea, devenind permeabilă pentru ionii $Na^+$, care pătrund în celulă. Această scurgere de ioni $Na^+$ însoțită ne modificarea potențialului de membrană la circa + 40 mV se numește impuls nervos sau potențial de acțiune (fig. 9.25). Teoretic, aplicînd formula lui Nernst, potențialul ar trebui să se stabilească la + 50 mV, la 25°C, dar din cauza selectivității deficitare, el se fixează la + 40 mV. La fel se poate calcula și potențialul de membrană al celulei nervoase în stare de repaos, cînd se obține —87 mV; în realitate, din aceleași motive, și aici se măsoară o valoare mai mică (cca —70 mV).

După variația bruscă de potențial declanșată de impulsul nervos, în sistem ia naștere un proces care determină ionii de $Na^+$ și $K^+$ să traverseze membrana în sens opus gradientului de concentrație (transport activ) pînă cînd concentrațiile relative de cele două părți ale membranei se restabilesc la valoarea avută înainte de aplicarea excitantului extern.

Potențialul de acțiune apărut într-un anumit punct al nervului, schimbă caracteristicile membranei celulare într-un punct învecinat, determinînd fluxurile de ioni $Na^+$ menționate; pe această cale se transmite fluxul nervos în nerv (fig. 9.25), baza comunicării dintre diversele părți ale corpului și creier.

S-a găsit că între densitatea de curent $i_{ion}$ asociată cu traversarea membranei celulare de către ionii $Na^+$ și potențialul de membrană există o relație exponențială:

$$i_{ion} = A\ exp\ (B\varepsilon_{mb}). \tag{9.14}$$

Într-o serie de experiențe s-a găsit că $B = 1/2\ \mathcal{F}/RT$ așa cum ar rezulta dintr-o relație de tip Butler-Volmer, ceea ce este de mare importanță pentru cercetările interfețelor membrană/lichid, care intervin în toate sistemele biologice. Mecanismul funcționării acestora constituie unul din cele mai importante fapte ale biologiei moleculare și constituie baza neurofiziologiei.

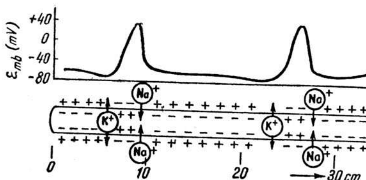
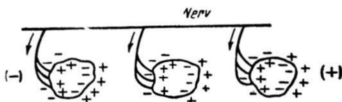



Fig. 9.25. Propagarea potențialului de acțiune de-a lungul unui nerv.

Fig. 9.26. Însumarea potențialelor prin excitare sincronă într-un pachet de celule.




Biocurenții ating puteri impresionante în organele electrice ale unor pești; anghila de apă dulce este capabilă să genereze un curent de 1 A sub o diferență de potențial ce atinge 700 V, pe cînd torpila electrică, trăind în mări și oceane avînd apa mai bună conductoare, se caracterizează prin curenți de intensitate mai mare (50 A) și diferențe de potențial mai mici. Curentul este generat în salve de sute sau mii de impulsuri avînd frecvența de 200 Hz. Șocurile electrice astfel produse constituie armă de atac și de apărare a peștelui sau mijlocul de orientare a lui.

Fiecare celulă a organului generator de electricitate este conectată unilateral la un nerv, care este responsabil atît pentru excitarea sincronă a celulelor cît și pentru preluarea și însumarea potențialelor de membrană ce iau naștere în ele (fig.9.26). Deoarece contribuția fiecărei celule este de 10 — 20 mA și circa 100 mV, valorile considerabile ale intensității și potențialului corespunzătoare curenților generați de pești provin de pe urma conexiunii în serie și paralel a sute și mii de asemenea celule.

Ca și în bateriile cu membrane schimbătoare de ioni în timpul generării de energie electrică concentrațiile ionice extra - și intercelulare se egalează; în ceea ce privește procesul de încărcare, așa numitul transport activ de ioni, nu se cunosc pentru moment decît ipoteze. Ionii $K^+$ și $Na^+$ sînt transportați și schimbați simultan în sens contrar de către un purtător de ioni din membrana celulară. Se pare că energia necesară pentru acest proces este furnizată de hidroliza enzimatică paralelă a unui compus organofosforic, bogat în energie, cum ar fi acidul adenozintrifosforic (*ATP*). S-a constatat că otrăvuri ale enzimelor, cum sînt azidele, cianurile și dinitrofenolul pot bloca și transportul activ.

# Bibliografie


1. V. S., Bagotski și Iu. B., Vasiliev. *Fuel Cells.* Their Electrochemical Kinetics, Consultant Bureau, New York, 1966
2. H., Eyring, D. Henderson și W., Jost (ed.). Physical Chemistry, vol. IX b, Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970, cap. 9, 11.
3. S. U., Falk, A. J. Salkind. *Alkaline Storage Batteries.* J. Wiley, London, 1969
4. L. Oniciu. *Pile cu solvenți organici, surse de mare densitate de energie.* Studii și Cercet. de Chimie, **19**, 835, 1971
5. L. , Oniciu. *Pile de combustie.* Editura Științifică, București, 1971 —
6. F. , v. Sturm. *Elektrochemische Stromerzeugnung.* Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
7. K. R., Wiliams. *An Introduction to Fuel Cells.* Elsevier Publ. Co, London, 1966

Coli de tipar: 31
Tiraj: 2850+120 ex. legate
Apărut: 1974.



Întreprinderea Poligrafică Cluj
Str. Brassai nr. 5—7
Republica Socialistă România
Comanda nr. 311/5231.